

Московский государственный технический университет
имени Н. Э. Баумана

Т. И. Шабатина, А. М. Голубев

Нанохимия и наноматериалы

*Рекомендовано Научно-методическим советом
МГТУ им. Н. Э. Баумана в качестве учебного пособия
по курсу химии для студентов
технических специальностей*



Москва

2014

УДК 54.18:544.77+538.94(075.8)

ББК 24

Ш13

Издание доступно в электронном виде на портале *ebooks.bmstu.ru*
по адресу: <http://ebooks.bmstu.ru/catalog/110/book79.html>

Факультет «Фундаментальные науки»

Кафедра «Химия»

Рекомендовано Научно-методическим советом

МГТУ им. Н. Э. Баумана

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. *В. И. Ролдугин*,

канд. физ.-мат. наук, доц. *Ю. В. Герасимов*

Шабатина Т. И.

Ш13 Нанохимия и наноматериалы : учеб. пособие / Т. И. Шабатина, А. М. Голубев. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2014. — 63, [1] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-3965-2

Нанохимия — быстро развивающаяся область науки, направленная на получение и изучение физико-химических свойств частиц вещества, имеющих размеры в несколько нанометров, и материалов на их основе. Подобные частицы обладают высокой реакционной способностью в широком интервале температур и размерной зависимостью свойств. Исследования в области нанохимии открывают перспективы для синтеза химических веществ и функциональных материалов с принципиально новыми и необычными свойствами.

Настоящее пособие может рассматриваться как введение в область нанохимии и служить для студентов определенным указателем и справочным руководством в обширном мире наносистем, наноструктур и наноматериалов. Специальные разделы посвящены способам получения и свойствам наночастиц металлов и оксидов металлов, углерода, нанокompозитам и искусственным метаматериалам. В пособии приведены четыре примера получения наноматериалов, которые могут быть использованы при постановке отдельных лабораторных работ.

Для студентов, аспирантов, преподавателей и научных сотрудников, специализирующихся в области материаловедения, машино- и приборостроения.

УДК 54.18:544.77+538.94(075.8)
ББК 24

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014

© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014

ISBN 978-5-7038-3965-2

ВВЕДЕНИЕ

Нanomатериалы — это материалы, созданные с использованием наночастиц и (или) посредством нанотехнологий, наноструктуры и агрегаты наночастиц, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале. К наноматериалам относят также объекты, один из характерных размеров которых лежит в интервале 1...100 нм — тонкие пленки и нитевидные образования (нановискеры). К числу наноматериалов следует отнести графены, углеродные нанотрубки и фуллерены, а также природные нанообъекты — молекулы ДНК, белки, вирусы и др. Свойства наноматериалов, как правило, отличаются от свойств аналогичных материалов в массивном состоянии. Например, у наноматериалов можно наблюдать изменение магнитных, тепло- и электропроводящих свойств, появление повышенной прочности и суперпластичности, суперпарамагнетизма.

Развитие отдельных направлений нанонауки и областей их применения связано, прежде всего, с разработкой способов получения, стабилизации и модификации изолированных наночастиц, консолидированных наноматериалов и функциональных наноструктур. Решение этих проблем является предметом *нанохимии*. Необычные физические и химические свойства частиц, включающих от нескольких единиц до сотен атомов и молекул, отличаются как от свойств индивидуальных атомов и молекул этого вещества, так и от свойств объемного вещества того же состава, включающего тысячи и миллионы атомов. Исследования в области нанохимии открывают перспективы для синтеза новых веществ и получения материалов с улучшенными и принципиально новыми конструкционными и функциональными свойствами. Настоящее пособие может рассматриваться как введение в предмет нанохимии и служить для студентов справочным руководством в обширном мире разнообразных наносистем, наноструктур и наноматериалов.

1. ОСОБЕННОСТИ НАНОСОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

С наноразмерным состоянием вещества и наноразмерными частицами человечество имеет дело уже давно. Еще во II в. до н. э. в Китае и Древнем Египте были известны «китайские чернила» — коллоидный раствор сажи в воде с добавлением гуммиарабика. В Античности создавали ярко окрашенные цветные стекла путем включения в них частиц металла. В 1856–1857 гг. М. Фарадей изучал свойства коллоидных растворов высокодисперсного золота. И лишь в 1933 г. М. Кнолл и Э. Руска создали электронный микроскоп, который впервые позволил визуализировать и исследовать нанообъекты. В 1982 г. Г. Биннинг и Г. Ровер (компания IBM) получили изображения поверхности монокристаллического золота и кремния с атомным разрешением, в 1986 г. компанией IBM создан атомно-силовой микроскоп.

Сегодня под терминами «наносостояние», «нанотехнологии», «наноматериалы», «наноструктуры» и т. п. подразумевается довольно широкий ряд понятий, которые постоянно уточняются в ходе накопления экспериментальных данных о свойствах наноразмерных объектов. Исторически концепция «нано» была сформулирована в лекции Ричарда Фейнмана в Американском физическом сообществе 29 декабря 1959 г., в которой он обрисовал перспективы перехода физики, химии и инженерии на молекулярный и атомный уровень, где «сделано мало, но принципиально может быть сделано невероятно много». Термин «нанотехнология» впервые ввел Норио Танигучи в 1974 г. на конференции Британского общества точной инженерии, представив свой доклад на тему «Об основной концепции нанотехнологии», в котором нанотехнология определялась как «обработка, разделение, соединение и деформация материалов по одной молекуле или атому». Широ-

кой популяризации подходов и методов нанотехнологии послужила книга Эрика Дрекслера «Создание машин. Наступление эры нанотехнологии», изданная в 1986 г.

Работы российских ученых в области ультрадисперсных и кластерных материалов внесли существенный вклад в развитие этого направления. Определенным признанием заслуг российских ученых явилось присуждение Ж.И. Алферову в 2000 г. Нобелевской премии за вклад в разработку наноразмерных полупроводниковых гетероструктур. Революционный прорыв в области наноуки и нанотехнологий на рубеже XXI в. был связан прежде всего с созданием и развитием инструментальных методов нанотехнологии, позволяющих визуализировать, изучать и модифицировать изолированные нанообъекты и их упорядоченные ансамбли, — методов просвечивающей и зондовой (электронной и атомно-силовой) микроскопии.

Развитие ряда фундаментальных направлений науки привело к осознанию того, что между единичными атомами и молекулами и макроскопическим состоянием вещества лежит переходная область, в которой свойства вещества уже не такие, как у его отдельно взятой молекулы, но еще не такие, как у большого количества того же вещества. На примере многих объектов физики, химии и биологии было показано, что переход от макроскопических объектов к объектам размером 1...10 нм приводит к качественным изменениям физико-химических свойств отдельных частиц и получаемых на их основе наносистем. Это понимание привело к появлению ряда новых научных теорий, объединяемых словом «нано». Частицы вещества размером 100 нм и более образуют высокодисперсные коллоидные системы, которые следует относить к микросостоянию вещества. *Наночастицы* можно рассматривать как промежуточные образования между отдельными атомами, с одной стороны, и твердым телом — с другой; размер этих образований 1...100 нм (рис. 1.1). Если в наночастицах наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов, их называют *нанокристаллитами*. Такие частицы обладают избыточной энергией и высокой химической активностью. Это объясняется некомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Образование наночастиц из атомов сопровождается формированием ядер разного размера и взаимодействием

между частицами, ведущим к созданию из них ансамблей — наноструктур. *Наноструктуру* можно определить как совокупность наночастиц, обладающих функциональными связями. В таких ансамблях межчастичные взаимодействия достаточно сильны и способствуют изменению свойств отдельных изолированных наночастиц.

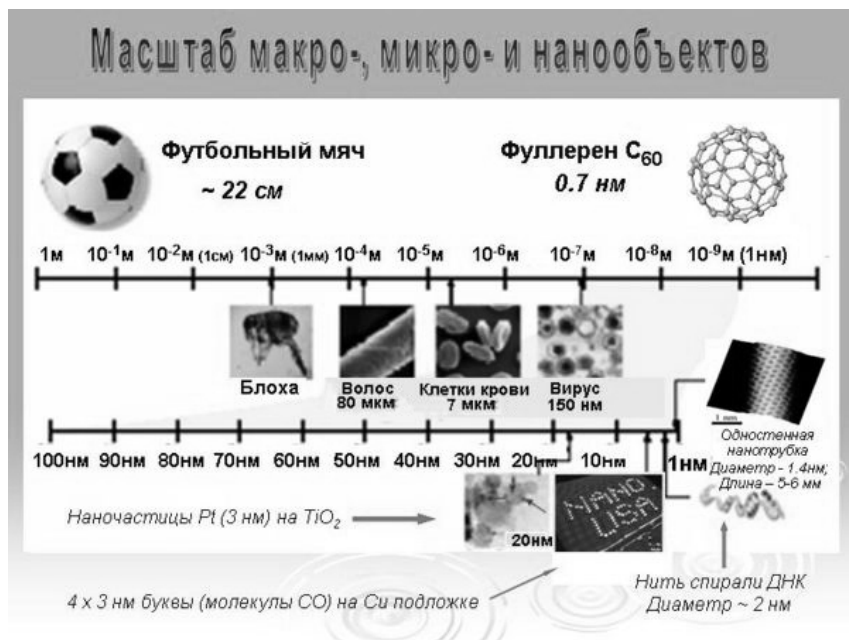


Рис. 1.1. Шкала размеров объектов наномира (<http://www.nanometer.ru>)

Свойства вещества в наносостоянии отличаются от свойств того же вещества в макросостоянии. Особенность нанообъектов заключается в том, что их размер соизмерим с радиусом действия межатомных сил. Вследствие данной особенности нанотела взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой иначе, чем макротела. На уровне нанообъектов проявляются характерные эффекты, которые называют *размерными*, так как они заключаются в

зависимости физических и химических свойств нановещества от размера частиц или зерен (числа атомов). Наличие размерных зависимостей физических и химических свойств может быть обусловлено как увеличением доли поверхностных атомов (S/V , где S — площадь поверхности; V — объем частицы), так и соизмеримостью диаметра частицы или элемента структуры наноматериала с фундаментальной размерной характеристикой — дебройлевской длиной волны электрона, размером магнитного домена и др. (табл. 1.1).

Как правило, размерные эффекты возникают, когда размер частиц не превышает 100 нм, и наиболее отчетливо проявляются, когда их размер становится менее 10 нм. Эти наночастицы ведут себя как *квантовые объекты*, происходят квантование энергии и момента количества движения электронов, изменение электронно-зонного строения твердых тел и возникновение «квазиатомной» электронной структуры. Для металлических наночастиц при уменьшении размера наблюдается переход от металлических свойств к полупроводниковым и даже диэлектрическим, появляется размерная зависимость ширины запрещенной зоны для полупроводниковых наночастиц, при определенных размерах возникает супермагнетизм для наночастиц ферромагнетиков и др. Подобные эффекты носят название *квантоворазмерных*. Уменьшение размера частицы в одном, двух или трех измерениях будет приводить к частичному квантованию энергетических зон. В соответствии с этим можно выделить следующие типы низкоразмерных наноструктур: *квантовые ямы* — двумерные объекты, толщина которых находится в нанодиапазоне, *квантовые нити* — одномерные объекты, диаметр которых является нанометровым, и *квантовые точки* — нульмерные объекты, или «суператомы», наноразмерные во всех трех измерениях.

В наноматериалах границы между гомогенной и гетерогенной системами, между аморфным и кристаллическим состоянием вещества часто провести трудно. В системах, которые можно отнести к наноразмерным, количество вещества (число атомов), сосредоточенное на поверхности и в объеме, становится соизмеримым, что кардинально изменяет структуру и свойства твердого тела. Могут изменяться межатомные расстояния и происходить перестройка кристаллической структуры, вплоть до перехода в аморфное состояние.

Таблица 1.1

Характерные длины для различных явлений и свойств

Область	Явление, свойство	Шкала длин, нм
Электронные взаимодействия	Туннелирование	1–10
	Электронные волны	10–100
	Длина свободного пробега электрона:	
	– в металлах при 1 К	10^8
	– в металлах при 298 К	10–30
	Размер экситона в полупроводниках	10
	Глубина проникновения электромагнитного поля в металлы	$6 \cdot 10^3$
Магнетизм	Магнитные однодоменные наночастицы	3–1500
	Доменные стенки:	
	– в ферромагнетиках	10–100
	– в сегнетоэлектриках	1–100
Оптика	Длина волны света в оптическом диапазоне	10^2 – 10^3
Сверхпроводимость	Когерентная длина куперовских пар	0,1–10
Катализ	Длина химических связей	0,1–1
	Межфазные границы	1–10
	Активные центры на поверхности	0,2–10
Электрохимия	Двойной электрический слой	1–1000
	Диффузионные слои	10^3 – 10^5
	Перенос заряда	0,1–1
Супрамолекулярная химия и биология	Диаметр молекулы ДНК	~ 2
	Длина молекулы ДНК в растянутом состоянии	~ 340
	Белки, ферритин	~ 7
	Молекулярное распознавание	1–10

Зависимость поверхностной энергии от размера частицы предопределяет размерный эффект температуры плавления наночастичных веществ. С уменьшением размера частиц эффективная температура плавления может понижаться. Так, для золота при переходе от компактного металла, плавящегося при температуре 1340 К, к частицам с размером 2 нм температура перехода в жидкое состояние, характеризующееся отсутствием упорядоченной структуры кристалла и сохранением только ближнего порядка в расположении атомов, падает почти на 1000 К (рис. 1.2).

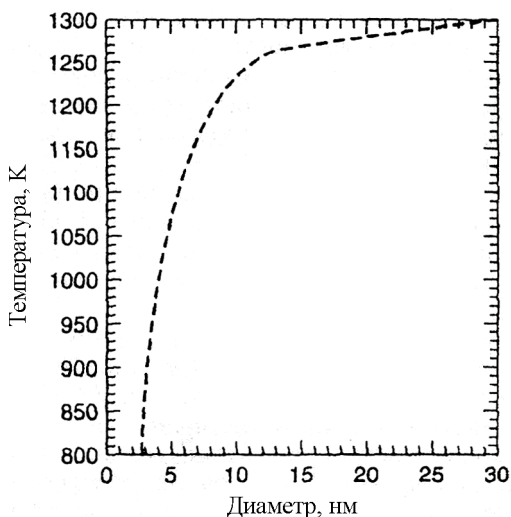


Рис. 1.2. Зависимость температуры плавления наноразмерного золота от размера частиц (Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Нанотехнологии и специальные материалы. СПб.: Химиздат, 2007. С. 176)

Наносостояние является метастабильным. Наноразмерные частицы вещества, особенно те из них, размер которых примерно 20 нм и меньше, имеют относительно высокое содержание поверхностных атомов (по сравнению с макроскопическими частицами). Системы наночастиц обладают большой площадью поверхности и избыточной поверхностной энергией. *Вещества в наносостоянии термодинамически менее устойчивы, чем в макросостоянии.* Система стремится выйти из этого состояния, но

вследствие кинетических «затруднений» этот процесс может занять длительное время. Как правило, основной путь разрушения наносостояния — это укрупнение частиц, в результате которого избыток поверхностно-свободной энергии уменьшается. Наносостоянием можно до определенной степени управлять, поскольку существуют способы как его стабилизации, так и ускоренного разрушения.

Пониженная термодинамическая устойчивость наносостояния связана с тем, что поверхностные атомы имеют более высокую энергию, чем атомы в объеме макроскопического вещества. Вообще говоря, термодинамически устойчивого наносостояния вещества не должно существовать. Кинетически оно может оказаться достаточно устойчивым. Устойчивость наносостояния может быть повышена несколькими способами. При одном и том же числе атомов в частице разные геометрические формы имеют различные площади поверхности. Простые геометрические рассуждения показывают, что при одном и том же объеме частиц или числе атомов поверхность шара составляет только 80 % поверхности куба. Поскольку рассматриваемая система стремится понизить избыточную поверхностную энергию, наночастица будет формироваться в геометрической форме, близкой к сферической, или форме высокосимметричного многогранника (икосаэдра или додекаэдра) с большим количеством граней или эллипсоидов со скругленными концами.

Поверхностная энергия может быть уменьшена, если поверхность окажется границей раздела вещества не с вакуумом, а с другим веществом. В этом случае силы межмолекулярного притяжения, как правило, меньше, чем для молекул (или атомов) одного и того же вещества, однако они все же смогут хотя бы частично приблизить энергию поверхности к энергии *компактного материала*. По этой причине поверхность наночастиц будет адсорбировать атомы и молекулы окружающей среды. Это верно и по отношению к поверхности макровещества, но для наносостояния доля поверхностных атомов намного выше, поэтому эффект присутствия адсорбированных молекул окружения более заметен. Все наноразмерные вещества являются хорошими сорбентами. Можно оценить долю поверхностных атомов по отношению к общему числу атомов, образующих объем частицы. С ростом числа атомов в частице доля поверхностных атомов быстро уменьшается (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Доля поверхностных атомов для частиц разного размера

Линейный размер частицы, нм	Число атомов в частице	Число поверхностных атомов	Доля поверхностных атомов S/V , %
0,1–0,2	1	1–10	100
1	$10^{1,5}$ – 10^3	600	50–80
10	10^6	10^4	10
100	10^9	10^7	< 1
1000	10^{12}	10^8	< 0,1 (компактное вещество)

Когда объект будет насчитывать $10^7 \dots 10^8$ атомов, доля поверхностных атомов станет пренебрежимо малой. Следовательно, для большинства макроскопических тел свойствами поверхности вещества можно пренебречь, если вещество насчитывает не менее $(10 \dots 100) \cdot 10^6$ атомов. Любая даже самая крохотная частица макровещества содержит намного больше атомов, чем то количество, при котором следует учитывать особые свойства поверхности. Так, кусок железа массой 56 г содержит $6 \cdot 10^{23}$ атомов, а еле заметная глазу частичка металла толщиной 0,1 мм, длиной 0,5 мм и массой примерно 0,03 мг содержит порядка $3 \cdot 10^{17}$ атомов. *При уменьшении размеров частиц вещества до нанометровых общепринятое термодинамическое понятие фазы как совокупности атомов, в свойства которой вклад поверхностных атомов пренебрежимо мал, теряет смысл.*

К объектам нанометровых размеров относятся наночастицы, двумерные тонкие пленки, нанокристаллы для оптики и фотоники, углеродные материалы (нанотрубки, нановолокна, фуллерены). Получением, стабилизацией и изучением химических свойств таких частиц и их организованных ансамблей и занимается *нанохимия*.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

Практически все способы синтеза наночастиц приводят к их получению в неравновесном, метастабильном состоянии. Это обстоятельство осложняет их изучение, но позволяет осуществлять новые химические превращения.

Способы получения наночастиц можно подразделить на две большие группы. В первую группу входят конденсация при сверхнизких температурах, химическое восстановление, фотохимическое и радиационное восстановление. Эти способы отражают подход «снизу вверх» (образование и рост частиц путем агрегации отдельных атомов) и характерны в основном для химических методов. Вторая группа включает способы, позволяющие на основе наночастиц получать наноматериалы и нанокомпозиты. Сюда входят различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазмохимические методы, лазерное испарение. Этот подход «сверху вниз» характерен для физических методов. Практически все способы синтеза наночастиц приводят к их получению в неравновесном, метастабильном состоянии. Получение наночастиц путем укрупнения атомов позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии. Верхняя граница — это такое число атомов в кластере, при дальнейшем увеличении которого не происходит качественных изменений химических свойств и они становятся аналогичными свойствам, например, компактного металла. Число атомов, определяющих верхнюю границу, индивидуально для каждого элемента Периодической системы химических элементов. Стабильность наночастиц зависит не только от метода получения и использования стабилизаторов различной химической природы, но и от концентрации реагентов, рН среды, температуры и последовательности отдельных стадий.

2.1. Механохимическое диспергирование (дробление)

Этот метод предусматривает измельчение компактного металла в шаровых или криохимических мельницах. Он вполне пригоден для получения дисперсных систем. Однако существует предел степени механического измельчения твердых тел, препятствующий устойчивому достижению измельчения до наноразмеров с узким распределением. К тому же высокие энергетические нагрузки на измельчаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования. Размеры получаемых наночастиц составляет не менее 20 мкм.

2.2. Конденсационные методы

Метод основан на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей конденсацией паров в реакторах с контролируемой температурой. Как правило, исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева и с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. В зависимости от типа получаемого материала испарение и конденсацию проводят в вакууме, среде инертных газов, потоке газов или плазмы. Размер и форма получаемых частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы, давления в реакторе.

На рис. 2.1 представлена схема установки для получения наноматериалов методом испарения, конденсации и компактирования. Конденсация наночастиц осуществляется на охлаждаемую поверхность вращающегося цилиндра в среде инертного газа или вакууме. Проведение процесса при температуре жидкого гелия приводит к получению аморфных металлов и сплавов, которые затем можно кристаллизовать путем контролируемого нагрева. Осажденный конденсат специальным скребком снимают с поверхности цилиндра и собирают в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением 1 ГПа) и окончательное (под давлением 10 ГПа) прессование.

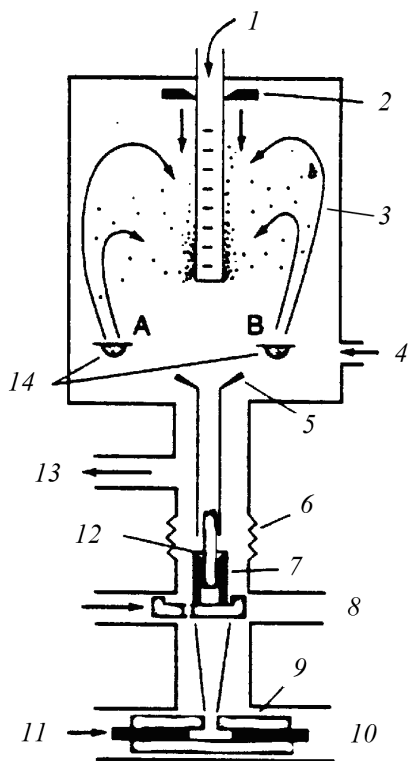


Рис. 2.1. Схема установки для получения объемных наноматериалов методом испарения, конденсации и компактирования (Nanoscale Materials in Chemistry / Ed. K.J. Klabunde, N.Y.: John Wiley & Sons, 2004. P. 304):

1 — подача жидкого азота; 2 — скребок; 3 — главная вакуумная камера; 4 — подача инертного газа; 5 — воронка; 6 — мехи; 7 — наковальня; 8 — блок компактизации низкого давления; 9 — рукав; 10 — блок компактизации высокого давления; 11 — поршень; 12 — зафиксированный поршень; 13 — вакуумный насос; 14 — испаряемые образцы; А, В — емкости для испарения металлов

Полученные таким методом *компактные наноматериалы* состоят из нанокристаллитов (зерен) со средним размером от нескольких единиц до десятков нанометров, плотность материала составляет до 95 % от теоретически возможного значения для нанометаллов и 85 % для нанокерамики.

Общая схема установки для непрерывного получения высокопористых металлов за счет агрегации кластеров испаренных металлов приведена на рис. 2.2. В установке используется замкнутый газовый цикл, частицы металла осаждаются на фильтр и периодически стряхиваются в результате пульсаций газа-носителя. Установка имеет две камеры: одна для получения и сбора наночастиц, другая для дополнительной обработки наночастиц ультразвуком и поверхностно-активными веществами (ПАВ).

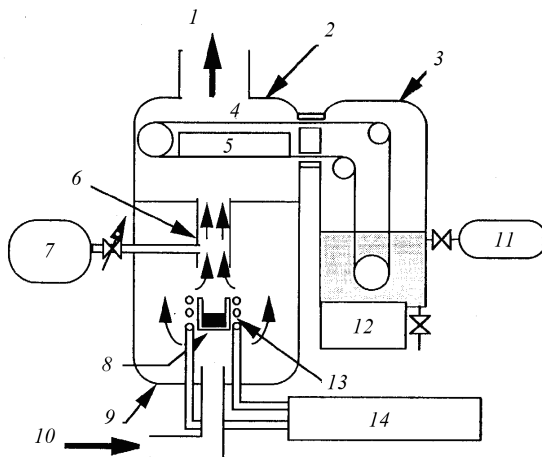


Рис. 2.2. Схема установки для непрерывного получения высокопористых металлов за счет агрегации металлических наночастиц (Nanoparticles: From Theory to Applications / Ed. G. Schmid. Weinheim: Wiley-VCH, 2005):

1 — откачка; 2, 3 — емкости для сбора частиц; 4 — лента транспортера; 5 — охладитель; 6 — поток инертного газа; 7 — подача органического растворителя; 8 — испаритель; 9 — вакуумная камера; 10 — подача инертного газа; 11 — подача ПАВ; 12 — ультразвуковая мешалка; 13 — устройство индукционного нагрева; 14 — блок питания

2.3. Нанолитография

Нанолитография — один из методов получения наноструктур и наноматериалов путем «сверху вниз», т. е. при обработке массивного материала. Метод заключается в обработке поверхности макрообъекта с использованием специального шаблона, который и определяет конечную структуру или непосредственной модификации поверхности с использованием направленного локального воздействия (физического или химического). Один из вариантов метода заключается в облучении (фото-, ионном или электронно-лучевом) образца, покрытого чувствительным слоем, через шаблон, который затем удаляется; при этом на поверхности в результате дополнительной химической обработки формируются сложные наноструктуры из массивов квантовых точек и проволок (рис. 2.3).

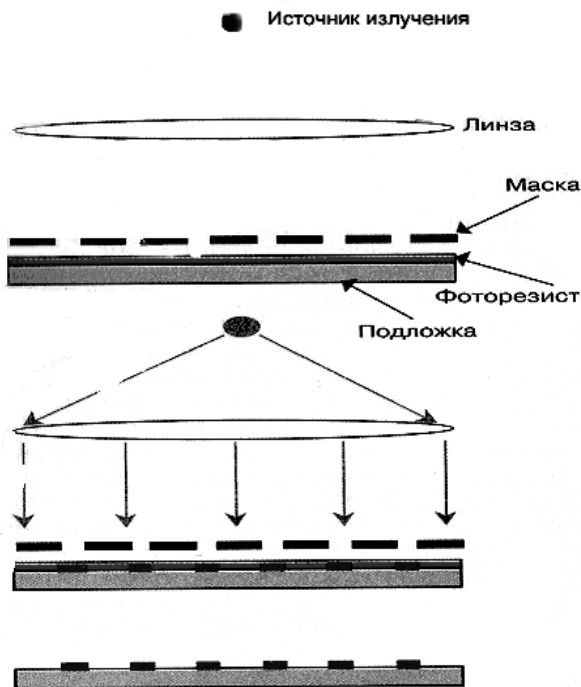


Рис. 2.3. Схема процесса нанолитографии (Елисе-ев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010)

2.4. Химическое восстановление

Наиболее широко распространено химическое восстановление в жидкой фазе, в водной и неводных средах. В качестве соединений металлов обычно используют их соли, в качестве восстановителей — алюмогидриды, боргидриды, гипофосфиты, формальдегид, соли щавелевой и винной кислот, стабилизаторы наночастиц — длинно-цепочечные тиолы, спирты, амины, кислоты, цианопроизводные и др. В последнее время широкое распространение получили процессы, в которых восстановитель одновременно выполняет и функции стабилизатора. Таким образом, можно синтезировать частицы размером 2...100 нм. Ниже приведены примеры синтеза на-

ночастиц серебра, стабилизированных полиэтиленгликолем, и полупроводниковых нанокристаллитов селенида кадмия.

Пример 2.1. Получение наночастиц серебра, стабилизированных полиэтиленгликолем. Растворяют нитрат серебра (400 мг) в 50 мл полиэтиленгликоля при комнатной температуре. Нагревают с постоянной скоростью (1 °С/мин) четыре пробы до температуры 30, 60, 90, 120 °С соответственно. Затем пробы охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения образцы промывают ацетоном. Таким путем были получены наночастицы размером (4 ± 2) нм, максимальный размер составил 20 нм (30 °С), 4...20 нм (60 °С), 10...50 нм (90 °С), 30...200 нм (120 °С).

Пример 2.2. Получение наночастиц золота, стабилизированных тиолами (рис. 2.4). Для получения стабилизированных наночастиц смешивают водный раствор HAuCl_4 с раствором $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ в диэтиловом эфире, содержащем RSH (стабилизатор) и NaBH_4 (восстановитель). Образование $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NAuCl}_4$ сохраняет ион трехвалентного золота Au^{+3} , который в неводном диэтиловом эфире восстанавливается до Au^0 :

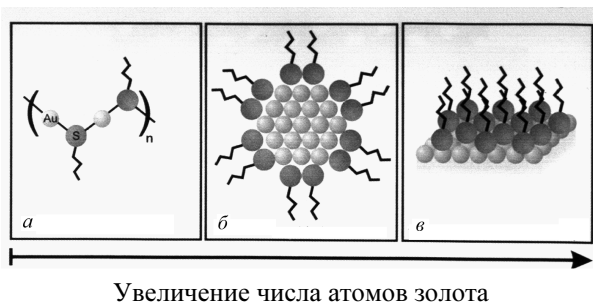
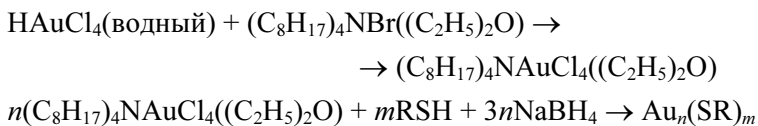


Рис. 6. Стабилизированные алкантиольными производными наночастицы золота (<http://www.nanonewsnet.ru>): *a* — золото-тиолатный полимер; *б* — стабилизированный органическим тиолом нанокластер золота Au_x ; *в* — стабилизирующий упорядоченный монослой тиола на поверхности золота

Восстановленное золото быстро образует первичные кластеры — зародыши наночастиц, диаметр которых (5...50 нм) определяется количеством прекурсора в растворителе. Стабилизированные тиолами кластеры золота типа $Au_n(SR)_m$ — это новый класс наноматериалов, который структурно и термодинамически находится между полимерным алкантиолатом золота $(AuSR)_n$ и упорядоченными монослоями алкантиола на плоской поверхности подложки из золота (см. рис. 2.4).

2.5. Фотохимическое и радиационно-химическое восстановление

В данном методе наночастицы получают воздействием на химическую систему излучения высокой энергии, восстановители — электроны, радикалы и различные возбужденные частицы. Фотолиз и радиолиз различаются по энергии, для фотолиза типичны энергии меньше 60 эВ, а для радиолиза — $10^3...10^4$ эВ. Фото- и радиационно-химическое восстановление по сравнению с химическим имеет определенные преимущества. Процессы отличаются большей частотой образуемых «зародышей» наночастиц. Такой синтез наночастиц возможен в твердой фазе и при низкой температуре. Фотохимическое восстановление в растворах наиболее часто применяют для синтеза частиц благородных металлов. При воздействии γ -излучения на деаэрированные растворы перхлоратов различных металлов в присутствии формиата натрия и стабилизатора образуются сферические наночастицы (2...4 нм) этих металлов с узким распределением по размерам. Радиационно-химическим восстановлением ионов кобальта из водных растворов $Co(ClO_4)_2$ и $HCOONa$ получены сферические частицы кобальта диаметром 2...4 нм. В качестве стабилизатора использовали полиакрилат натрия с молярной массой 2100 г/моль.

Пример 2.3. Синтез наночастиц серебра путем воздействия потока электронов на ацетат серебра. Растворением ацетата серебра ($AsAg$) в дистиллированной воде получают 0,5 М раствор. К полученному раствору добавляют немного азотной кислоты для увеличения растворимости $AsAg$. Затем 50 мл полученного раствора наносят на кремниевую пластинку (20 × 20 мм) и в дальнейшем сушат при комнатной температуре. Предварительно кремниевую

пластинку выдерживают в растворе 70 % H_2SO_4 + 30 % H_2O_2 в течение 1 ч, затем пластинку 3 раза промывают в дистиллированной воде для того, чтобы поверхность пластинки приобрела гидрофильные свойства в целях лучшего осаждения ацетата металла. После сушки на кремниевую пластинку воздействуют потоком электронов при комнатной температуре в вакуумной камере при давлении не выше $3 \cdot 10^3$ Па. В результате были получены наночастицы размером 15...40 нм.

2.6. Электрохимический синтез

Электрохимические методы реализуются в электрохимической системе, содержащей внешний источник тока, электрическое поле которого приложено к твердотельным металлическим или углеродным электродам. Средой для проведения реакции является электролит — раствор, содержащий ионы металлов. Восстановление ионов происходит на поверхности твердого электрода (катода) под воздействием электронов. Особое значение имеет строение двойного электрического слоя на границе электрод — электролит. Под действием разности электрических потенциалов, приложенной к раствору электролита, ионы металла присоединяют электроны катода, образуя нейтральные атомы. Осаждение атомов металла начинается на дефектах кристаллической структуры электрода или подложки, после чего они перемещаются по поверхности к изломам. Пленка развивается островками, которые распространяются по всем направлениям. При пониженной концентрации электролита возникают условия, благоприятные для роста нанокристаллической пленки по нормали к поверхности. Композиционные наноструктурные пленки получают также путем введения в электролит нанопорошка второй фазы, которая находится во взвешенном состоянии в ходе электроосаждения металла.

Электрокристаллизация часто сопровождается образованием осадка с предпочтительной ориентацией кристаллов (текстурой). Кристаллографические направления кристаллов становятся параллельными некоторому общему направлению, называемому *осью текстуры*. В поликристаллическом осадке могут одновременно развиваться несколько различных кристаллографических направлений. Иногда структура растущего осадка повторяет структуру

металла подложки (электрода). Такое явление называется *эпитаксиальным ростом*.

Процесс электроосаждения нанокристаллических осадков довольно сложен. После формирования сплошного слоя осадка дальнейший его рост можно рассматривать как осаждение на подложку из уже осажденного металла (оксида металла). Принято различать крупнокристаллические осадки, ориентированные определенным образом по отношению к подложке и воспроизводящие ее структуру; мелкокристаллические неориентированные осадки, состоящие из беспорядочно расположенных нанокристаллов; мелкокристаллические осадки столбчатой структуры, ориентированные в направлении силовых линий электрического поля; изолированные кристаллиты — дендриты и порошки. Осаждая поочередно слои двух разных металлов или оксидов металлов, получают биметаллические нанокомпозиты, которые можно применять для устройств магнитной записи и электрохромных материалов. Послойным электроосаждением нанооксидов российским ученым удалось получить сверхтонкий высокотемпературный сверхпроводник.

2.7. Криохимический синтез

К достижениям химии низких температур за последние 10 лет можно отнести разработку методов получения и стабилизации атомов, малых кластеров, метастабильных комплексов и наночастиц металлов, включающих от нескольких единиц до сотен и тысяч атомов металлов. Высокая активность атомов и малых кластеров металлов при отсутствии стабилизаторов приводит к их быстрой агрегации в более крупные частицы. Стабилизацию активных атомов практически всех элементов Периодической системы химических элементов удалось осуществить при низких (77 К) и сверхнизких (менее 10 К) температурах методом матричной изоляции. Суть этого метода состоит в применении матрицы инертного газа при сверхнизких температурах. Наиболее широко в качестве матриц используют аргон и ксенон. Низкотемпературная соконденсация паров различных металлов с парами органических растворителей (ацетон, толуол, спирты) с последующим нагревом соконденсатов, в том числе в присутствии стабилизаторов, позволяет получить органические дисперсии наночастиц металлов. Со-

конденсация паров двух металлов и более позволяет получить биметаллические и триметаллические наночастицы металлов со структурой ядро – оболочка. Размеры получаемых частиц составляют 2...50 нм.

2.8. Получение наночастиц разложением их химических соединений

В качестве исходных соединений (прекурсоров) в этом методе используют разнообразные металлсодержащие соединения (МСС): карбонилы металлов, металлоорганические соединения, соли карбоновых кислот и т. п. Чаще всего распад МСС осуществляется под действием тепловой энергии или ультрафиолетового (УФ) излучения. Однако есть и другие способы воздействия на МСС, приводящие к получению наночастиц.

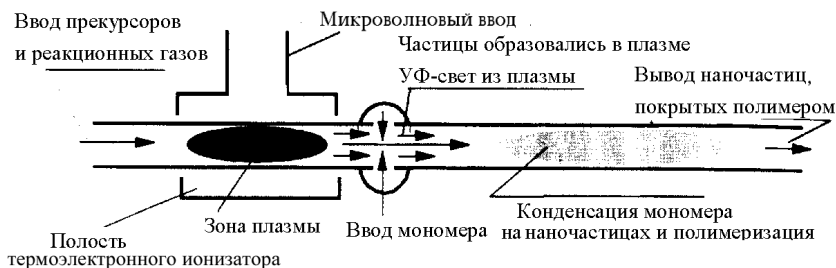


Рис. 2.5. Плазмохимический синтез наночастиц, покрытых полимером (Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Нанотехнологии и специальные материалы. СПб.: Химиздат, 2007. С. 176)

Термолит металлсодержащих соединений. Термический распад металлсодержащих соединений в свое время был подробно изучен в связи с созданием научных основ метода химического вакуумного осаждения МСС (МOCVD). Этот опыт с успехом используется для получения наночастиц. Проведение разложения МСС в жидких средах в присутствии сурфактантов или полимеров позволяет стабилизировать образующиеся аморфные наночастицы диаметром до 10 нм. На рис. 2.5 показана схема установки для не-

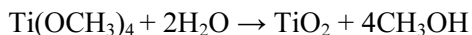
прерывного получения наночастиц металлов, покрытых полимерной пленкой, или полимерных нанокомпозитов. Зона плазменного получения наночастиц из прекурсоров (хлоридов, карбониллов, металлоорганических соединений) и зона их покрытия мономером с последующей его полимеризацией разделены. С помощью этой установки получены покрытые полимером частицы металлов, оксидов, нитридов и сульфидов металлов размером 5...20 нм.

Разложение металлосодержащих соединений под действием ультразвука. Чаще всего в качестве МСС в этом случае используют карбонилы металлов или их производные, хотя известны случаи успешного применения для этих целей других металлоорганических соединений. Действие ультразвука на лабильные МСС может служить удобным методом приготовления наночастиц в мягких условиях, что часто важно для получения частиц метастабильного строения; однако пока не разработаны методы, позволяющие тонко регулировать размеры частиц при ультразвуковом разложении МСС.

2.9. Метод золь – гель

Одним из часто применяемых для получения наночастиц методов является технология золь – гель. Метод широко используют в ряде процессов создания химических материалов. В нанохимии он наиболее интересен для получения наночастиц оксидов металлов, но может быть также с успехом использован для получения наночастиц металлов и сплавов. При этом выбирают химическую реакцию, в которой реагирующие вещества растворимы в данном растворителе, а продукт их взаимодействия нерастворим. При интенсивном перемешивании растворы реагирующих веществ сливают вместе, и между реагентами начинается реакция, прохождение которой хорошо заметно: прозрачные растворы мутнеют (стадия золя, или коллоидного раствора) и постепенно начинают загустевать (стадия геля). По достижении желаемого загустения реакцию останавливают (изменяя температуру, кислотность или добавляя ингибитор). Методом золь – гель можно получать различные вещества, но чаще всего создают оксиды металлов, например диоксид титана TiO_2 . Обычно диоксид титана получают из алкоксида, например метоксида титана $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$. Метоксид тита-

на растворяют в безводном спирте, добавляя в спирт уксусную или другую кислоту — катализатор реакции гидролиза. Полученный раствор вливают в воду при активном перемешивании. При контакте метоксида титана с водой происходит гидролиз:



Образующийся диоксид титана практически нерастворим ни в воде, ни в спирте и начинает выделяться в отдельную фазу — сначала в виде золя (легкое помутнение), потом в виде геля (студнеобразный осадок). Структура осадка зависит от времени «созревания». Аналогичным образом можно синтезировать многие оксиды (кремния, циркония и др.). Из образующегося осадка сухой можно получать ксерогель. Ксерогель обжигают при высокой температуре, что дает плотную керамику, которая обладает требуемыми формой и пористостью и имеет наноструктурное строение, что важно для получения электропроводных и механических свойств. Ксерогель получается очень пористым, создавая идеальную структуру для сорбентов — поглотителей газа, катализаторов, фильтров. В систему часто добавляют ПАВ, которые не дают частицам геля стать слишком крупными. В результате после сушки получается порошок из керамических наночастиц.

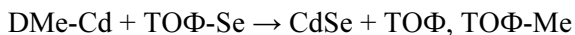
2.10. Синтез в мицеллах, эмульсиях и дендримерах

Мицеллы, эмульсии и дендримеры можно рассматривать как своеобразные нанореакторы, позволяющие синтезировать наночастицы определенных размеров. В этом методе мицеллы, эмульсии и дендримеры используются в качестве матриц для синтеза наночастиц. Образуются пустоты в макромолекулах. В этих пустотах наночастицы стабилизированы. В последнее время для стабилизации наночастиц металлов активно применяют дендримеры на основе полиамидаминов и их модификаций. В дендримерах сочетаются высокая молярная масса и низкая вязкость растворов с объемной формой и пространственной структурой. Размеры дендримеров измеряются в пределах 2...15 нм; они являются естественными реакторами. Размеры получаемых частиц варьируются в пределах 1...200 нм.

Обратные мицеллы представляют собой мельчайшие капли воды, стабилизированные в органической среде за счет монослоя амфифильных ПАВ на их поверхности. В последние годы этот метод интенсивно развивается и широко используется; он позволяет регулировать размеры нанореакторов (мицелл) в определенных пределах и, что самое главное, строго дозировать количество МСС в каждой мицелле. Поскольку образование наночастицы в обратной мицелле происходит без подвода вещества извне, метод позволяет не только регулировать состав и размеры частиц, но и получать образцы с достаточно узким распределением частиц по размерам (2...50 нм).

Пример 2.4. Синтез на примере селенида кадмия. Наночастицы халькогенидов кадмия (CdS, CdSe и CdTe) относятся к полупроводникам с большой запрещенной зоной (~1,5 эВ), которые применяют для преобразованием световой энергии в электрическую и наоборот, например, для солнечных батарей, фотодиодов или светодиодов (LED) для дисплеев.

Для синтеза были взяты металлоорганическое соединение кадмия диметилкадмий (DMe-Cd) и три-н-октилфосфид селена (ТОФ-Se). Каждый из компонентов был растворен в небольшой порции фосфорорганического соединения три-н-октилфосфина (ТОФ). После этого растворы обоих компонентов смешали и быстро впрыснули в колбу с раствором три-н-октилфосфиноксида (ТОФО), которую нагревали до 473...533 К в течение нескольких минут. Все органические части системы (DMe-Cd, ТОФ-Se, ТОФ и ТОФО) хорошо растворимы друг в друге, поэтому молекулы DMe-Cd легко реагируют с молекулами ТОФ-Se с образованием селенида кадмия (CdSe):



Селенид кадмия, в отличие от всех остальных компонентов системы, практически нерастворим в органической среде, и его концентрация становится выше произведения растворимости практически сразу после начала реакции. В результате селенид кадмия начинает выпадать в осадок и кристаллизоваться по механизму гомогенной нуклеации. Этот процесс можно наблюдать благодаря изменению цвета системы (наноразмерные частицы не образуют макроскопический осадок — для этого они слишком мелки). По

оттенку желтого или красного цвета можно довольно точно определить размер образовавшихся наночастиц (обычно 1,5...15 нм) и остановить процесс по достижении желаемого размера (рис. 2.6).

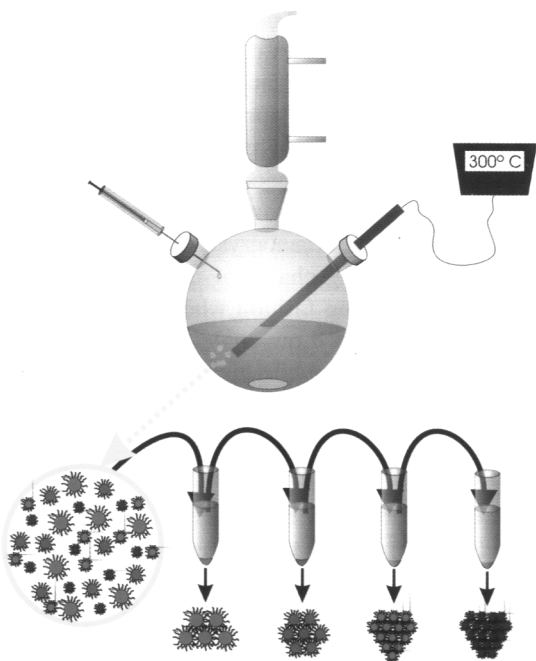


Рис. 2.6. Синтез полупроводниковых нанокристаллов CdSe (*Murray C.B., Norris D.J., Ba Wendi M.G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CDE (E = S, SE, TE) Semi-conductor Nanocrystallites // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115. P. 8706–8715*)

2.11. Синтез наночастиц на границе раздела фаз

Наночастицы могут быть синтезированы в результате окислительно-восстановительных реакций на границе раздела двух фаз, одна из которых содержит соединения металла (прекурсор), а другая — восстановитель. Главной идеей данного подхода является

синтез наночастиц в мономолекулярном слое на границе раздела фаз жидкость – жидкость и газ – жидкость при отсутствии взаимодействия с твердотельными подложками или матрицами. Подход заключается в формировании ленгмюровского монослоя на границе раздела фаз газ – жидкость (ЛБ-технология), включающего молекулы прекурсора. Монослой также может содержать молекулы ПАВ и других соединений, участвующих в процессах роста и формирования наночастиц. Разложение молекул прекурсора в таком монослое инициирует возникновение активных интермедиа-тов, процессы нуклеации и двумерного роста наночастиц на поверхности жидкой фазы. При этом молекулы ПАВ в монослое могут взаимодействовать с образующимися кристаллитами и влиять на процессы их роста, тем самым открывая возможности для регулирования размера и формы получаемых наночастиц. На процессы роста и самоорганизации при этом способе можно также влиять путем варьирования химического состава жидкой или газовой фаз, вводя туда соединения, взаимодействующие с поверхностью наночастиц. На процессы роста наночастиц в таких системах можно влиять различными физическими воздействиями, например, варьируя температуру, воздействуя на монослой электрическим и магнитным полями, различными видами излучений, в том числе светом. Разложение молекул прекурсора в монослое на границе раздела фаз может осуществляться с помощью различных физических воздействий, таких как электромагнитные излучения (свет, ультразвук и др.). В случае фотохимического разложения прекурсора (например, карбонила металла) такая система представляет собой предельно тонкий фоточувствительный слой.

2.12. Наноассемблер

Наноассемблер (от англ. *assembler* — сборщик) — это разрабатываемое наноразмерное устройство, способное собирать из отдельных атомов или молекул сколь угодно сложные конструкции по вводимому в них плану. Первые работы в этом направлении были проведены еще в 1986 г., когда компания IBM с помощью иглы туннельного сканирующего микроскопа выложила на металлической пластине свой логотип отдельными атомами ксенона. Наноассемблер является частным случаем не созданной на данный момент

«нанофабрики» — более крупного устройства, предназначенного для сборки объектов из отдельных атомов. Предполагается, что наноассемблер можно запрограммировать как репликатор — устройство, способное производить собственные копии. Более простым, чем наноассемблер, устройством может быть нанофабрикатор, способный создавать наноконструкции под внешним управлением. В качестве такого устройства, позволяющего манипулировать нанообъектами, был использован сканирующий зондовый микроскоп, игла которого может осуществлять захват отдельных атомов и их перенос в новую позицию, осуществлять атомную сборку наноструктур различного рода. В качестве демонстрации такой возможности в компании IBM был создан ее логотип из 65 атомов ксенона на кремниевой подложке.

Самоорганизация («самосборка») — процесс упорядочения в системе за счет внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия. В зависимости от подхода к описанию самоорганизации в определение включают характеристики системы, тип внутреннего фактора, особенности процесса. «Самосборка» широко распространена в природе. Структура всех тканей живых организмов определяется «самосборкой» из клеток, а структура самих клеток создается в результате самоорганизации отдельных биомолекул и органических веществ. Химическая «самосборка» может быть осуществлена за счет невалентных межмолекулярных взаимодействий, при этом отдельные молекулы и молекулярные «блоки» и наноразмерные объекты (частицы, кластеры и др.) могут быть организованы в единую «супрамолекулярную» структуру, функционирующую на наноуровне. Удивительный пример такой сборки на атомно-молекулярном уровне был реализован химиками, осуществившими синтез наноразмерной машины — автомобиля в виде одной молекулы, включающей четыре фуллереновых фрагмента («колеса») и полиеновые мостики, выполняющие связующие функции (рис. 2.7, 2.8).

Некоторые методы получения наночастиц представлены в табл. 2.1.

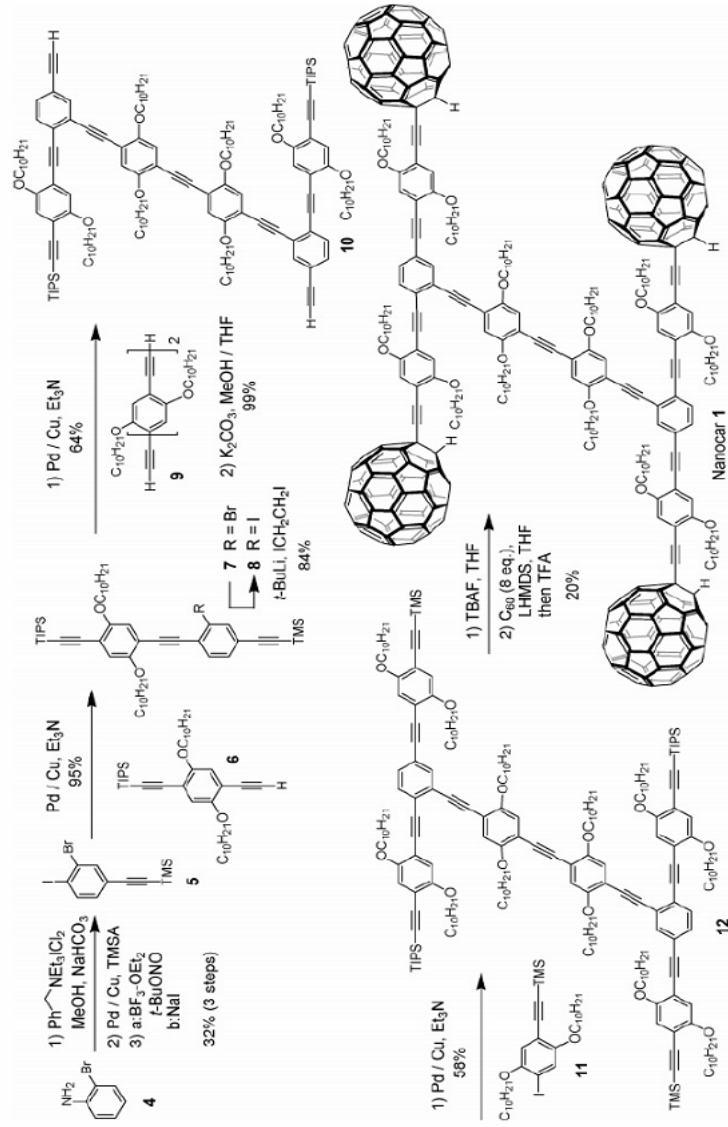


Рис. 2.7. Схема Pd-катализируемого синтеза молекул — «наноявтомобили на фуллереновых колесах»

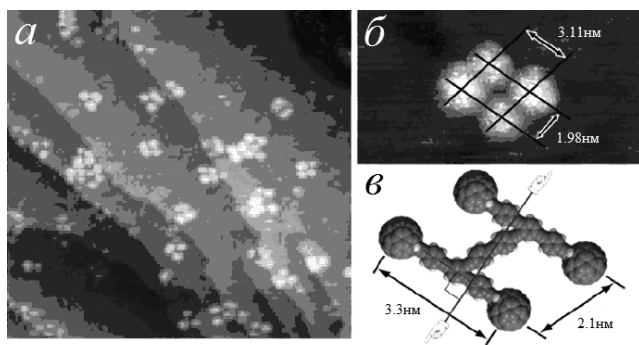


Рис. 2.8. СТМ-изображение синтезированной молекулы — «наноавтомобиль на фуллереновых колесах» (а), компьютерная обработка (б) и молекулярная модель (в) (Shirai Y., Osgood A.J., Zhao Y., Kelly K.F., Tour J.W. // Nano Letters. 2005. Vol. 5. No. 11. P. 2330–2334)

Таблица 2.1

Некоторые методы получения наночастиц

Метод	Источник металла	Восстановитель	Стабилизатор	Размер наночасти, нм
Химическое восстановление	Соли металлов	Алюмогидриды, боргидриды, гипофосфиты и т. д.	Амины, тиолы, спирты	2–100
Фотолиз и радиолиз	То же	Электроны, радикалы, возбужденные частицы	Тиолы, спирты	2–50
Механохимическое диспергирование	Компактный металл	—	—	Не менее 20 мкм
Криохимический синтез	То же	—	Низкие температуры	2–100
Электрохимическое восстановление	Соли металлов	Катод	Тиолы, спирты	1,5–100
Реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах	То же	Возбужденные частицы, неорганические восстановители	Различные макромолекулы	1–200

3. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОЧАСТИЦ

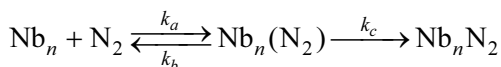
Поверхностные атомы существенно отличаются от внутренних атомов частицы наличием нескомпенсированных химических связей и избыточной энергией. Вследствие этого у наночастиц данной группы разного размера проявляются различная стабильность и способность вступать в химические реакции, а также различная активность в химических процессах данного типа. Для наномасштабных частиц возможны реакции, в которые не вступает компактный металл.

Большое фундаментальное значение для нанохимии имеет установление размерных эффектов, связанных с качественным изменением физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от числа атомов или молекул в реагирующей частице. Как правило, такие зависимости нелинейны и отражают появление устойчивых высокосимметричных кластеров с «магическим» числом атомов и особенности их электронной и геометрической структуры.

В нанохимии размерные эффекты, проявляющиеся в зависимости физическо-химических свойств исследуемых частиц от числа образующих их атомов, обычно подразделяют на две основные группы: внутренние размерные эффекты, связанные с немонотонным изменением соотношения между числом внутренних, объемных и поверхностных атомов, и внешние, обусловленные взаимодействием частиц разного размера и формы с внешними электрическими и магнитными полями. Первые связаны с изменением структурных и электронных характеристик частиц, включая их химическую активность, энергию связывания, потенциал ионизации, точку плавления, параметры кристаллической структуры и

др. Внешние размерные эффекты проявляются как коллективные электронные или решеточные возбуждения, которые (например, в случае металлических наночастиц) приводят к появлению полос электронного плазмонного резонанса в оптических спектрах

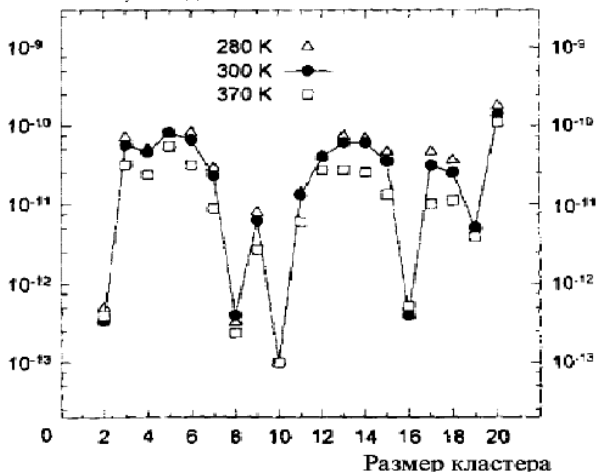
Малые кластеры металлов — димеры, тримеры, тетрамеры атомов и наноразмерные частицы — играют важную роль в химии низких температур. Высокая реакционная способность таких частиц тесно связана с проявлением размерных эффектов. Такие металлические частицы состоят из нескольких атомов и имеют размер 0,1...10 нм. На рис. 3.1 представлен один из ярких примеров химического размерного эффекта, приведены данные об активности кластеров ниобия разного размера (Nb_x , где $x = 1...20$), полученных с использованием техники сверхзвуковых струй и масс-селекции, при взаимодействии с молекулярным азотом и дейтерием:



Размер частиц, образующих низкотемпературную систему, можно рассматривать как активное свойство, определяющее состояние системы и ее химическую активность.

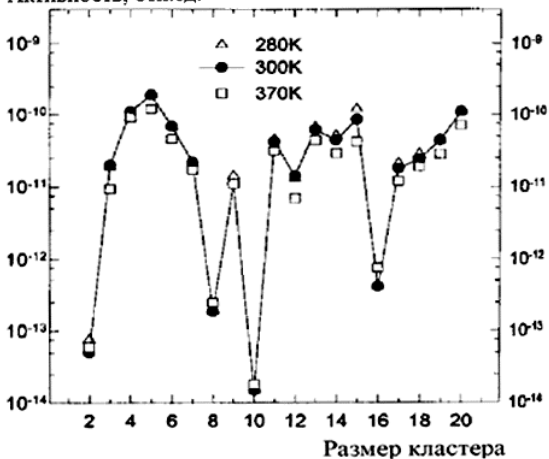
Химическая активность падает в ряду «свободные атомы — олигомерные кластеры — наночастицы — агрегаты — объемный металл». Таким образом, атомы и малые кластеры металлов обладают наивысшей химической активностью. Их свойства обычно исследуют с использованием техники матричной изоляции при температуре азота и гелия. Увеличение размера частиц ведет к общему снижению их химической активности. Отметим, что эта зависимость не является монотонной, а отражает периодическое появление частиц с повышенной стабильностью — так называемых магических кластеров. Потеря химической активности является наиболее существенной при агрегации малых кластеров и становится менее резкой по мере приближения к свойствам объемного материала.

Активность, отн.ед.



a

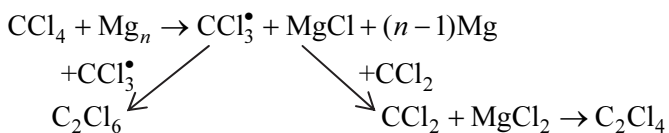
Активность, отн.ед.



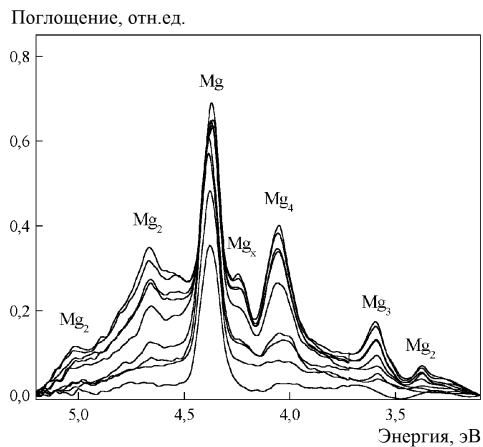
b

Рис. 3.1. Реакция частиц ниобия разного размера с дейтерием (a) и азотом (б) (Berces A., Hacken P.A., Lian I., Mitchell S.A., Rayner D.M. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 5476–5490)

Введение в допированную атомами и кластерами металлов низкотемпературную матрицу третьего реакционно-способного компонента и дополнительная термическая или фотохимическая активация системы позволяют изучать реакции атомов и малых кластеров при низких температурах. Проведенные рядом ученых исследования показали, что атомы, кластеры и наночастицы металлов при низких температурах вступают в необычные химические реакции и превращения, которые не осуществляются в обычных условиях. Так, взаимодействие атомов и кластеров магния, стабилизированных в матрице аргона позволяет активировать CO_2 и этилен (C_2H_4) даже при температуре 10...80 К, а также совместных низкотемпературных соконденсатах реагентов при температуре 77...100 К. Было обнаружено необычное поведение атомов и кластеров магния в реакции с углеводородами и галоген-углеводородами. Так, при нормальной температуре четыреххлористый углерод не реагирует с компактным магнием. Ситуация изменяется при соконденсации атомарных паров магния с CCl_4 при температуре 77...80 К. Атомы и кластеры магния эффективно взаимодействуют с CCl_4 образуя различные стабильные продукты и интермедиаты: реактив Гриньяра (CCl_3MgCl), трихлориметильные радикалы (CCl_3^\bullet) и дихлоркарбен (CCl_2^\bullet). Основными продуктами реакции являются C_2Cl_6 и C_2Cl_4 , что было показано методом ИК-спектроскопии:



В соконденсатах $\text{Mg}/\text{CCl}_4/\text{Ar}$ ($\text{Mg}/\text{Ar} = 1:500$) при температуре 12 К наблюдали в первую очередь уменьшение интенсивности поглощения малых кластеров Mg , лишь затем происходило расходование атомарного магния (рис. 3.2).



a



б

Рис. 3.2. Изменение химической активности кластеров магния в ряду $Mg_2 > Mg_3 > Mg_4 = Mg$ (Mikhalev S.P., Solov'ev V.N., Sergeev G.B. // *Mendeleev Commun.* 2004. No. 2. P. 48–50):

a — изменение интенсивности УФ-видимых спектров в температурном интервале 12...35 К в системе $Mg / CCl_4 / Ar = 1/100/1000$; *б* — нормированная интегральная интенсивность поглощения частиц магния при различных температурах

Атомы и кластеры магния проявляют различную реакционную способность в реакциях с алкил(арил)галогенидами (RX , $X = F, Cl, Br, J$). Атомы магния инициируют радикальные реакции, давая различные продукты рекомбинации и диспропорционирования. В соконденсатах Mg/RX (1:1...1:100) наблюдали агрегацию атомов магния и преимущественное образование реактива Гриньяра. Была установлена высокая реакционная способность кластеров Mg и Ca по сравнению с их атомами. Относительная реакционная способность частиц металла в реакциях с алкилгалогенидами (RX) падает в следующем ряду: $Ca_x = Ca_2 > Mg_x = Mg_4 > Mg_3 > Mg_2 > Ca > Mg$. Реакционная способность метилгалогенидов падает в ряду $RX-CH_3J > CH_3F > CH_3Br > CH_3Cl$.

Окисление молекулярным кислородом является одним из важнейших процессов, протекающих в окружающей среде и в живых организмах, очень селективно и при низких температурах. Процесс окисления CO входит в ряд важных промышленных каталитических процессов с участием C_1 -молекул и эффективно протекает на золотосодержащих катализаторах. Результаты по каталитическому превращению $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ на кластерах золота Au_N^- демонстрируют немонотонную зависимость количества адсорбированного оксида углерода и эффективности окисления от размера кластеров, которая отражает повышенную стабильность и наименьшую реакционную способность нанокластеров с завершенными 8, 14, 18 и 20 внешними электронными оболочками и их структурные особенности.

4. НАНОТЕХНОЛОГИИ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Развитие современной науки и техники идет по пути уменьшения размеров устройств. Однако классические методы производства подходят к своему естественному экономическому и технологическому барьеру, когда размер устройства уменьшается не намного, при этом экономические затраты возрастают экспоненциально. Нанотехнология — следующий логический шаг развития микроэлектроники и других наукоемких производств.

Нанотехнология — междисциплинарная область фундаментальной и прикладной науки и техники, имеющая дело с совокупностью теоретического обоснования, практических методов исследования, анализа и синтеза, а также методов производства и применения продуктов с заданной атомной структурой путем контролируемого манипулирования отдельными атомами и молекулами. Согласно «Концепции развития в Российской Федерации работ в области нанотехнологий на период до 2010 года», *нанотехнологии* определяются как совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, содержащие компоненты с размерами менее 100 нм хотя бы в одном измерении, и в результате этого получившие *принципиально новые качества*, позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба. Практический аспект нанотехнологий включает в себя производство устройств и их компонентов, необходимых для создания, обработки и манипуляции атомами, молекулами и наночастицами. Подразумевается, что не обязательно функциональное устройство или технологическая система должны быть размером менее 100 нм — это могут быть макрообъ-

екты, атомарная структура которых контролируемым образом создается с разрешением на уровне отдельных атомов либо которые содержат наномасштабные структурные единицы. В более широком смысле этот термин охватывает также методы диагностики, характерологии и исследований этих объектов.

Наноматериалы включают структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм и обладают качественно новыми физико-химическими свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками.

Основные открытия, прогнозируемые в области нанотехнологий и наноматериалов, пока не сделаны. Тем не менее проводимые исследования уже дают практические результаты. Использование нанотехнологий в передовых научных достижениях позволяет отнести их к высоким перспективным и наукоемким технологиям.

4.1. Наночастицы металлов

Интерес к получению наночастиц благородных металлов вызван свойствами, присущими только этим материалам: наибольшей интенсивностью полосы поверхностного плазмонного резонанса, самым высоким коэффициентом экстинкции, явлением гигантского комбинационного рассеяния света, особенностями люминесценции и оптических характеристик приповерхностного слоя вблизи наночастиц. В металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи. Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов. Наночастицы металлов обычно принимают правильную форму — октаэдра, икосаэдра, додекаэдра (рис. 4.1).

Кристаллическая решетка серебра и золота, как и других металлов, устроена таким образом, что валентные электроны способны перемещаться по всему объему вещества, чем обусловлена высокая электропроводность металлов. Переменное электрическое поле светового луча смещает электроны проводимости, и на поверхности наночастицы образуется диполь, который колеблется с частотой излучения падающего света (рис. 4.2). Этот колеблющийся вблизи поверхности наночастицы диполь называют поверх-

ностным плазмоном. Возникновение поверхностного плазмона возможно, если размер наночастицы много меньше длины падающего света.

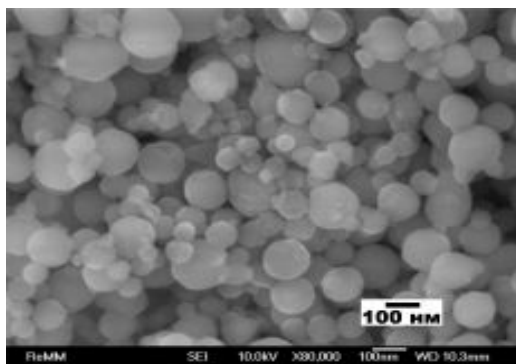


Рис. 4.1. Микрофотография нанопорошка алюминия (<http://www.nanometer.ru>)

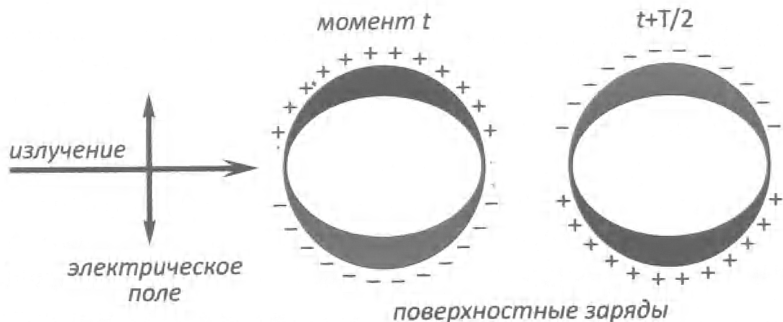


Рис. 4.2. Схема перераспределения заряда на поверхности проводящих наночастиц, способствующих проявлению плазмонного резонанса в спектрах поглощения наночастиц металлов

Дипольный момент отдельной сферической частицы определяется по формуле

$$p = D^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon + 2\varepsilon_h} E_{loc},$$

где D — размер частицы включения; ε и ε_h — диэлектрические проницаемости частицы и матрицы соответственно; E_{loc} — локальное поле, действующее на наночастицу.

Для системы случайно распределенных диполей напряженность локального поля выражается соотношением Лоренца

$$E_{loc} = E_0 + \frac{4\pi}{3\varepsilon_h} P,$$

где E_0 — напряженность внешнего поля; P — поляризация среды, определяемая суммой дипольных моментов частиц.

Если все кластеры имеют одинаковую форму, классический коэффициент поглощения разбавленного коллоидного раствора рассчитывают по формуле

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= a\sqrt{\varepsilon_h} \frac{\omega}{c} \sum_m C_m \operatorname{Im} \left\{ \frac{\varepsilon - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + n_m(\varepsilon - \varepsilon_h)} \right\} = \\ &= f\varepsilon_h^{3/2} \frac{\omega}{c} \sum_m \frac{C_m}{n_m^2} \operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{(1/n_m - 1)\varepsilon_h + \varepsilon} \right\}, \end{aligned}$$

где a — коэффициент (константа), значение которой зависит от природы металла; $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость объемного металла; ω — частота колебаний поверхностного плазмона; c — скорость света; $\operatorname{Im}\{ \}$ соответствует мнимой части выражения в фигурных скобках; n_m — фактор деполяризации, соответствующий m -й моде поверхностного плазмона и зависящий от формы и размера частиц; C_m — удельный вес, выражающий вклад определенного колебания в поглощение и определяемый дипольным моментом соответствующего поверхностного плазмона; f — фактор заполнения равный отношению объема диспергированного металла к объему всей системы, т. е. фактически мольная доля металла.

Анализ спектров поглощения анизотропных нанокластеров осложняется проявлением нескольких плазмонных колебаний, каждое из которых соответствует некоторому характерному размеру. Наиболее простым случаем являются однородные сферические кластеры, для которых существует только один поверхностный плазмон с фактором поляризации $1/3$ и весом 1 . В этом случае выражение для коэффициента поглощения значительно упрощается:

$$\alpha(\omega) = 9f\epsilon_h^{3/2} \frac{\omega}{c} \left(-\operatorname{Im} \left\{ \frac{1}{2\epsilon_h + \epsilon} \right\} \right),$$

а частота колебаний поверхностного плазмона определяется значениями диэлектрической проницаемости частицы и матрицы. В случае металлических включений действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, что может приводить к возникновению резонансного поглощения, которое и обуславливает окраску наночастиц (рис. 4.3).

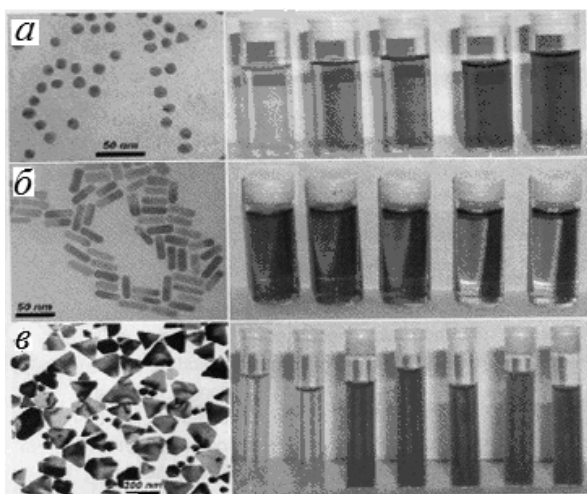


Рис. 4.3. Окраска частиц металлов разных размеров и форм (Novotay L., Hecht B. Principles of Nanooptics. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. 558 p.):

a — Au-наносферы; *b* — Au-наностержни; *v* — Ag-нанопризмы

Совпадение частоты колебаний поверхностного плазмона и частоты падающего света вызывает резонансное поглощение и рассеяние света, которое называется поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Поглощение света веществом осуществляется по закону Ламберта — Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_M C d,$$

где I_0 и I — интенсивности света до и после прохождения через слой толщины d (см) раствора вещества с концентрацией C (моль/л). Отношение I_0/I называется поглощением, или экстинкцией, величина ϵ_M — молярным коэффициентом экстинкции. Наночастицы серебра имеют наибольший коэффициент экстинкции в максимуме ППР по сравнению с частицами такого же размера из других материалов, т. е. наночастицы серебра пропускают свет в этой области спектра меньше, чем любые другие соразмерные частицы.

При взаимодействии света с нанопроволоками, наностержнями или контактирующими цепочками наносфер, когда размер частиц сравним с длиной волны падающего света, диполь, образующийся на конце частицы, вызывает поляризацию прилегающих участков и образование волны, бегущей от одного конца нанопроволоки или цепочки наносфер к другому. Точное попадание света (с помощью лазера) на один конец нанопроволоки вызывает образование на другом конце колеблющегося диполя, излучающего свет с длиной волны падающего света. Такое явление называется *поверхностным плазмонным поляритоном*. Это позволяет использовать нанопроволоки и цепочки наносфер в качестве волноводов оптических наноприборов.

Комбинационное рассеяние света — это рассеяние света исследуемым веществом, связанное со структурой его молекулы. Если регистрировать спектры комбинационного рассеяния веществ, адсорбированных на поверхности серебряных наночастиц, то усиление интенсивности полос в спектре в расчете на одну молекулу достигает $10^5 \dots 10^6$ раз по сравнению со спектрами, снятыми без участия наночастиц серебра. Это явление получило название *гигантского комбинационного рассеяния света*. При условии точной фокусировки падающего света можно добиться усиления комбинационного рассеяния света в 10^{15} раз, что позволяет получить спектр одной или нескольких молекул. Если частота падающего электромагнитного излучения и частота колебаний поверхностного плазмона одинаковы и равны ω , то усиление интенсивности полосы комбинационного рассеяния пропорционально ω .

Поверхностный плазмонный резонанс усиливает интенсивность флуоресценции в $10^2 \dots 10^4$ раз при совпадении длины волны ППР и длины волны возбуждения флуоресценции, так как при взаимодействии электронных слоев наночастиц серебра и адсорбированных молекул облегчается переход между основным и возбужденным со-

стоянием флуоресцирующей молекулы и скорость затухания флуоресценции увеличивается. Молекулы веществ, находящиеся у поверхности наночастиц серебра, подвергаются действию падающего излучения и ППР, что увеличивает вероятность фотохимических реакций для этих веществ, фотолюминесценции, поглощения и рассеяния света.

На основе ультрадисперсных металлических порошков создают принципиально новые высокопрочные и тугоплавкие материалы. Особый интерес к нанопорошкам металлов обусловлен их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев и др.

4.2. Наноразмерные оксиды металлов

Нанопорошки оксидов металлов и их химических соединений более удобны в использовании, менее пирофорны или непирофорны (не склонны к возгоранию) по сравнению с порошками металлов.

Особый интерес к нанопорошкам оксидов связан с их применением в качестве исходного сырья при производстве керамических, магнитных и композиционных материалов, сверхпроводников, солнечных батарей, фильтров, присадок к смазочным материалам, компонентов сенсорных систем и др. (рис. 4.4).

На основе наноструктурированных ультрадисперсных порошков оксидов металлов создают принципиально новые высокопрочные и тугоплавкие материалы — нанокерамику.

Наночастицы оксида цинка и титана обладают рядом уникальных свойств, среди которых особый интерес вызывает способность поглощать широкий спектр электромагнитного излучения, включая ультрафиолетовое, инфракрасное, микроволновое и радиочастотное. Такие частицы могут служить, например, для защиты от ультрафиолетового излучения, придавая новые функции стеклам, пластмассам, краскам, синтетическим волокнам и т. д. Эти частицы можно использовать для приготовления солнцезащитных кремов, мазей и других препаратов, так как они безопасны для чело-

века и не раздражают кожу. Способность наночастиц оксида цинка (рис. 4.5) к рассеянию электромагнитных волн можно применять в тканях одежды для придания ей свойств невидимости в инфракрасном диапазоне за счет поглощения излучаемой человеческим телом теплоты. Такая одежда была бы просто незаменима в военных операциях, поскольку позволяет вплотную подойти к противнику без риска быть замеченным приборами ночного видения.

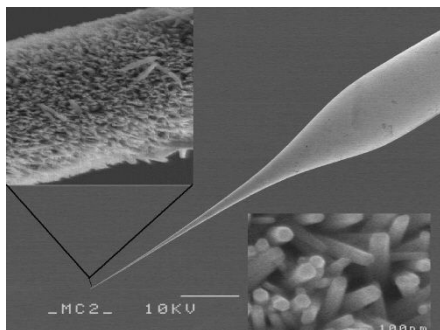


Рис. 4.4. Наносенсор на основе наностержней оксида цинка (<http://www.nanonewsnet.ru>)

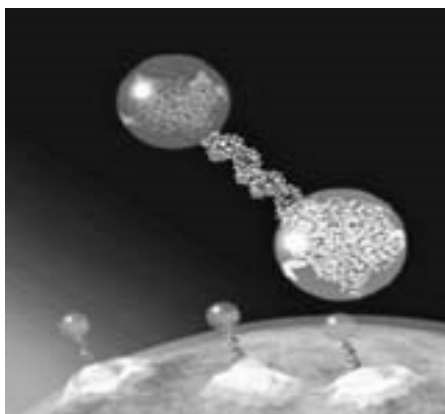


Рис. 4.5. Наночастицы оксида цинка высокой чистоты, прикрепленные к поверхности полимерного материала (<http://www.polymer.ru>)

4.3. Фуллерены

Молекулы фуллерена представляют собой полые частицы, образованные многогранниками (пяти- и шестигранниками) из атомов углерода, связанных ковалентной связью (рис. 4.6). Особое место среди фуллеренов занимает частица из 60 атомов углерода — C_{60} , напоминающая микроскопический футбольный мяч.

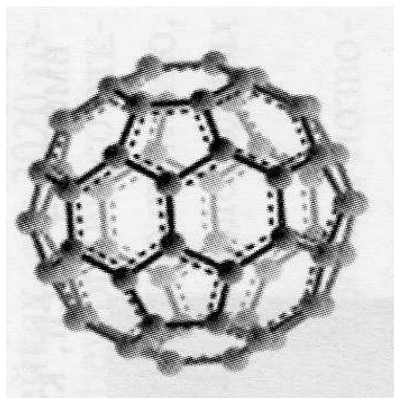


Рис. 4.6. Молекула фуллерена

Фуллерены находят широкое применение при создании новых смазочных материалов и антифрикционных покрытий и красок, новых типов топлива, алмазоподобных соединений сверхвысокой твердости, датчиков. Фуллерены являются эффективными антиоксидантами, взаимодействующими с активными радикалами, приводящими к старению живых организмов (рис. 4.7). Применение фуллерена C_{60} незадолго до воздействия γ -излучения или в течение 30 мин после процедуры позволяет снизить повреждение внутренних органов на 50...60 %. Помимо общего воздействия, фуллерен C_{60} успешно защищает от последствий облучения почки и некоторые части нервной системы, а возможность точной настройки лекарства благодаря привязке к фуллереновым наночастицам дополнительных молекул позволяет надеяться на создание видов терапии, нацеленных на защиту строго определенных тканей и органов.

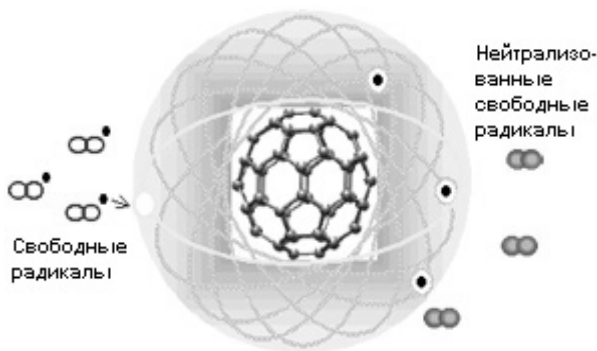


Рис. 4.7. Схема нейтрализации фуллереном свободных радикалов (<http://elementy.ru>)

4.4. Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки — это полые молекулы, состоящие примерно из 10^6 атомов углерода и представляющие собой однослойные трубки диаметром около 1 нм и длиной несколько десятков микрометров. На поверхности нанотрубки атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников (рис. 4.8).

Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных физико-химических свойств, благодаря которым находят широкое применение преимущественно при создании новых материалов, в электронике и сканирующей микроскопии. Для них характерны высокие значения удельной площади поверхности, электропроводности, прочности, которые позволяют создавать на их основе эффективные носители катализаторов для различных процессов. Например, из нанотрубок делают новые источники энергии — топливные ячейки, способные работать в 3 раза дольше, чем простые батарейки аналогичного размера. При использовании подобной ячейки в сотовом телефоне он сможет находиться в режиме ожидания около двух недель — вместо четырех дней, как телефоны нынешнего поколения. Удивительные структурные свойства нанотрубок помогают им накапливать и хранить водород в молекулярном виде во внутренних полостях, создавая экологичное топливо для автомобилей будущего.

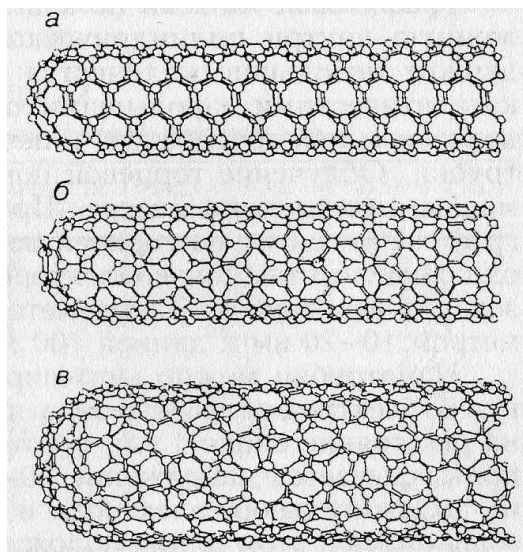


Рис. 4.8. Схема строения однослойных (а) и многослойных (б, в) углеродных нанотрубок

4.5. Полупроводниковые кластеры и квантовые точки

Квантовая точка — наноразмерный фрагмент проводника или полупроводника, ограниченный по всем трем пространственным измерениям и содержащий электроны проводимости. Такой объект должен быть настолько малым, чтобы квантовые эффекты были существенны. Это достигается, если кинетическая энергия электрона, обусловленная неопределенностью его импульса, будет заметно больше всех других энергетических масштабов, в первую очередь больше температуры kT , выраженной в энергетических единицах. Примером квантовых точек могут служить изолированные микрокристаллы халькогенидов ряда переходных металлов, например, селенида кадмия CdSe , синтезированные в примере 2.4. Электронное состояние такого микрокристалла может быть описано с помощью модели «электрон в трехмерной потенциальной яме». Существует много стационарных уровней энергии с характерным расстоянием между ними $\hbar^2 / (2md^2)$, где $\hbar = h/(2\pi)$, h —

постоянная Планка; d — характерный размер точки; m — эффективная масса электрона.

Точное выражение для уровней энергии зависит от формы квантовой точки. Аналогично переходу между уровнями энергии атома, при переходе между энергетическими уровнями квантовой точки может излучаться фотон. Можно возбудить электрон, способствуя его перемещению на более высокий энергетический уровень, а излучение получить от перехода между более низколежащими уровнями (люминесценция). При этом в отличие от атомов частотами переходов легко управлять, изменяя размеры кристалла. Собственно, наблюдение размерно-зависимой люминесценции кристаллов селенида кадмия с частотой люминесценции, определяемой размером кристалла, и послужило первым примером наблюдения квантовых точек.

В настоящее время множество экспериментов посвящено квантовым точкам, сформированным на тонких квазидвумерных металлических слоях. В двумерном электронном газе движение электронов перпендикулярно к плоскости уже ограничено, а область на плоскости можно выделить с помощью затворных металлических электродов, накладываемых на гетероструктуру сверху. Квантовые точки можно связать туннельными контактами и изучать проводимость через квантовую точку. В такой системе наблюдается явление кулоновской блокады.

4.6. Композиционные наноматериалы

Композиционными называют материалы, состоящие из двух или более компонентов, которые могут различаться по химическому составу, форме частиц и в значительной степени нерастворимы друг в друге при ярко выраженной межфазной границе. На практике это органические или неорганические системы, которые содержат усиливающие элементы (волокна, пластины) с различным отношением длины к сечению, что и создает упрочняющий эффект. Наноккомпозиты широко изучаются благодаря их улучшенным механическим свойствам. Удельные механические характеристики (плотность, модуль упругости, прочность) наноккомпозитов заметно выше, чем у исходных компонентов. Закон Холла — Петча гласит, что для большинства поликристаллических матери-

алов твердость и предел упругости возрастают при уменьшении среднего размера кристаллитов вследствие увеличения удельной площади поверхности и более коротких путей диффузии молекул компонентов к поверхности раздела фаз. Это, в свою очередь, способствует уплотнению нанокompозитов. Примером нанокompозитов могут служить пластмассы, армированные углеродными нанотрубками, а также керметные композиты на основе нановискероов (наноразмерных нитей) из карбида кремния, которые смешивают с порошком наночастиц металлов и подвергают горячему прессованию.

Другим примером нанокompозитов могут служить органические материалы, включающие наноразмерные неорганические частицы. Так, металл-полимерные нанокompозиты с высоким содержанием ферромагнитных наночастиц (оксида железа) размером около 5 нм и расположенные на расстоянии 5 нм были использованы для создания квазипериодических наноструктур с рекордной плотностью магнитной записи информации.

Среди нанокompозитов широко используются твердые неорганические матрицы — мезопористые молекулярные сита из оксида кремния и оксида алюминия или алюмосиликаты (цеолиты), включающие металлические или оксидные наночастицы. В полостях микропористой цеолитной матрицы наночастицы практически полностью изолированы друг от друга и приобретают свойства квантовых точек. Такие системы могут быть применены в устройствах хранения информации и материалах для оптоэлектроники.

4.7. «Умные» наноматериалы

Важной практической областью применения нанохимии является получение разнообразных материалов с улучшенными функциональными свойствами. Благодаря проявлению особых физических и химических свойств наноразмерных объектов наноматериалы часто превосходят «обычные» материалы по многим параметрам. Так, ряд металлов, полученных с помощью нанотехнологий, превосходит обычные металлы по прочности в 2–3 раза, по твердости в 50–100 раз, по коррозионной стойкости в 10 раз. Среди наноматериалов существуют сверхлегкие и сверхпрочные конструкционные

материалы, сверхпрочные покрытия для режущих инструментов, самоочищающиеся поверхности, покрытия, защищающие от вредного радиоволнового и радиоактивного излучения и др. Самоочищающиеся покрытия на основе наночастиц диоксида кремния защищают от грязи любые поверхности из стекла, дерева, камня, легко прикрепляясь к ним. Частицы грязи не могут проникнуть внутрь, а вода легко стекает по этой поверхности, не смачивая ее, и удаляет любые загрязнения (рис. 4.9).



Рис. 4.9. Принцип действия самоочищающихся нанопокровтий
(<http://www.nanonewsnet.ru>)

Помимо улучшения свойств существующих промышленных материалов развитие нанохимии способствует распространению так называемых «умных» наноматериалов. Они могут реагировать на изменение окружающей среды и изменяют свои свойства в зависимости от внешних условий. Например, создан «потеющий» металл для защиты промышленных объектов от высоких температур. Этот «умный» материал представляет собой пористую платину с вкраплениями множества нано- и микрочастиц меди. Поскольку температура плавления меди меньше, чем платины, то, как только внешняя температура достигает некоторого критического предела, металл начинает активно «плавиться»: медь расширяется и сквозь поры выходит на поверхность, унося излишек теплоты из системы. При остывании капельки меди снова «всасываются» платиновыми капиллярами и материал возвращается в исходное состояние (рис. 4.10).

«Умные» наноматериалы не только активно реагируют на изменения окружающей среды, но и поддаются управлению. Их поведение можно запрограммировать. «Умные» наноматериалы сле-

дующего поколения представляют собой программно-аппаратный комплекс из всевозможных сенсоров, миниатюрных компьютеров и исполнительных нанороботов.

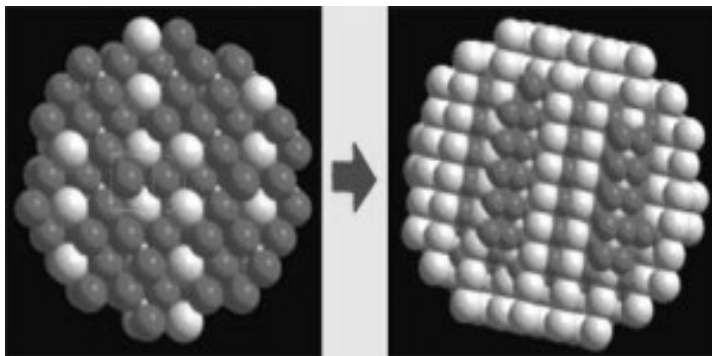


Рис. 4.10. Наночастицы, состоящие из атомов платины (светлые сферы) и меди (темные) (<http://www.chemport.ru>)

Наноматериалы могут быть использованы в военных технологиях: при создании тепловизоров (приборов ночного видения), принципиально новых передающих и принимающих устройств, автономных систем радиуправления, навигации и дистанционного управления; при разработке «умной одежды», позволяющей осуществлять контролируемые нанодатчиками нагрев и охлаждение, обеспечивать защиту от вредных излучений, поглощать влагу, контролировать температуру тела, сердечный ритм и давление, быстро реагировать на возникающие нарушения.

4.8. Метаматериалы

Метаматериалы — композиционные системы, свойства которых обусловлены не столько свойствами отдельных компонентов, сколько микроструктурой материала в целом. В большинстве случаев к метаматериалам относят гибридные системы, которые демонстрируют свойства, принципиально невозможные для индивидуальных веществ и не характерные для объектов, встречающихся в природе.

Одним из примеров метаматериалов являются объекты с отрицательным показателем преломления. Обычные вещества согласно законам классической физики обладают положительными значениями коэффициента преломления света n , который показывает, во сколько раз фазовая скорость электромагнитного излучения в среде меньше скорости света в вакууме: $n = c/v$, где v — скорость света в среде; c — скорость света в вакууме. Например, обычное силикатное стекло имеет показатель преломления $n = 1,5$.

Метаматериалы с отрицательным показателем преломления являются антиподами обычных материалов, для них происходит обращение фазовой скорости, доплеровский сдвиг осуществляется в противоположную сторону, черенковское излучение от заряженной частицы распространяется не вперед, а назад.

Принципиальная возможность существования материалов с отрицательным показателем преломления была получена сначала теоретически на основе анализа соотношения, связывающего показатель преломления с двумя другими фундаментальными характеристиками вещества — диэлектрической проницаемостью ϵ и магнитной восприимчивостью μ , $n^2 = \epsilon\mu$, которое справедливо как для $\epsilon > 0$, $\mu > 0$, так и для $\epsilon < 0$, $\mu < 0$ (рис. 4.11).

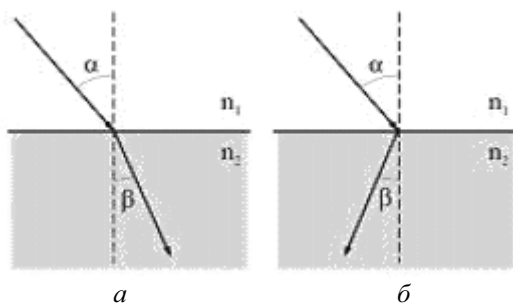


Рис. 4.11. Ход лучей при прохождении материала с положительным (а) и отрицательным (б) показателем преломления

Известны природные материалы с отрицательной диэлектрической проницаемостью, это благородные металлы при частотах излучения ниже плазменной частоты. Однако материалов с отрицательной магнитной восприимчивостью в природе не существует. Такие

материалы были получены искусственно, это проводящие кольца с зазором. Если поместить такое кольцо в переменное магнитное поле, то в кольце возникает электрический ток, а на месте зазора — электрический разряд. Объединить эти две системы удалось в 2000 г. Созданный макроскопический метаматериал состоял из металлических стержней с $\epsilon < 0$ и системы медных резонаторов с $\mu < 0$ (рис. 4.12). Он функционировал в микроволновом диапазоне (длина волны намного превышает размер структурных элементов). Уменьшая размер элементов такой структуры, можно создавать метаматериалы с отрицательным показателем преломления для терагерцевого и инфракрасного диапазонов спектра. Будущее таких материалов связано с созданием терагерцевой оптики и систем с принципиально новыми возможностями генерирования и передачи излучения.

Рис. 4.12. Фотография метаматериала с отрицательным показателем преломления для микроволнового излучения (www.lenta.ru/news/2013/09/30/metaquantum)



Использование наноразмерных структурных элементов позволит получить материалы с отрицательным показателем преломления в видимом диапазоне. Первый образец такого материала получен совсем недавно группой ученых МГУ, он состоит из чередующихся пластин серебра и фторида магния нанометрового размера.

4.9. Применение нанотехнологий в медицине

В последнее время медицина все чаще рассматривается как одна из наиболее перспективных областей применения нанотехнологий. Сегодня можно констатировать появление нового направления медицинской науки — молекулярной наномедицины. Это и лаборатории на чипе, и адресная доставка лекарств к пораженным клеткам, и диагностика заболеваний с помощью квантовых точек, и новые бактерицидные и противовирусные средства, нанороботы для ремонта поврежденных клеток, и многое другое. В настоящее время *наномедицину* определяют как область применения макро-

молекул и наночастиц для диагностики и лечения болезней, а также репарации (восстановления) поврежденных тканей. За последние десятилетия визуализация (возможность с помощью приборов видеть изменения органов и тканей) стала решающим инструментом при постановке диагноза. С помощью нанотехнологии могут быть созданы чувствительные и чрезвычайно точные инструменты для диагностики с возможностями, находящимися далеко за пределами современного оборудования. Основная цель такой диагностики состоит в том, чтобы позволить врачам идентифицировать болезнь как можно раньше. Ожидается, что нанотехнология сделает возможным постановку диагноза на клеточном и даже субклеточном (органоидном) уровне.

Считается, что пероксид водорода — это только дезинфицирующее средство из домашней аптечки. Однако с помощью наночастиц оно может служить индикатором болезней в организме. Созданы наночастицы органических красителей, способные обнаружить и определить количество пероксида водорода в организме человека и животных. Эти наночастицы в будущем могут использоваться как простой и универсальный диагностический инструмент для обнаружения самых ранних стадий любой болезни, которая приводит к хроническому воспалению: от болезней сердца и артрита до рака и болезни Альцгеймера. Такие наночастицы невероятно чувствительны и позволяют обнаружить наномолярные концентрации пероксида водорода. Когда наночастица сталкивается с пероксидом водорода, агрегаты молекул красителя переходят в возбужденное состояние и испускают фотоны света, которые могут быть обнаружены простым детектором. Полимерная оболочка позволяет изолировать реагирующие вещества (пентацен и пероксид) в естественных условиях, но при этом расположить их всего в нескольких нанометрах один от другого.

Создан новый тип внутриклеточного наносенсора, который измеряет уровень клеточного pH (показатель кислотности среды). В здоровых клетках этот показатель должен быть близок к значению, характерному для нейтральных растворов, — 7. Если pH сдвинут в кислую (ниже 7) или щелочную сторону (для клеток, как правило, выше 7,5), это свидетельствует о нарушении нормального состояния клетки. Внутриклеточный сенсор поможет быстро определить, здорова клетка или нет. Сенсор представляет собой

иглу, на конце которой расположен зонд диаметром 1,4 мкм, состоящий из наностержней из ZnO диаметром 80...100 и длиной до 900 нм (см. рис. 4.4). Наносенсор достаточно чувствителен для того, чтобы получать сигналы от отдельных органелл, чего ранее было невозможно достичь. Зонд не делает больших повреждений в клеточной мембране, что позволяет сохранить жизнеспособность клетки после измерений. Большие перспективы имеют экспресс-анализаторы, так называемые лаборатории на чипе. Примером такого оборудования может служить миниатюрный быстродействующий экспресс-анализатор, созданный учеными Калифорнийского университета, США (рис. 4.13). Один чип размером 4×4 см, на котором размещены наноразмерные устройства, может заменить целый комплекс оборудования, необходимого для анализа ДНК/РНК, установления родства, определения генетически модифицированных организмов, ранней диагностики онкологических заболеваний, количественного определения белков и многого другого, при этом время анализа, занимавшего раньше несколько недель, сокращается до 15...30 мин.

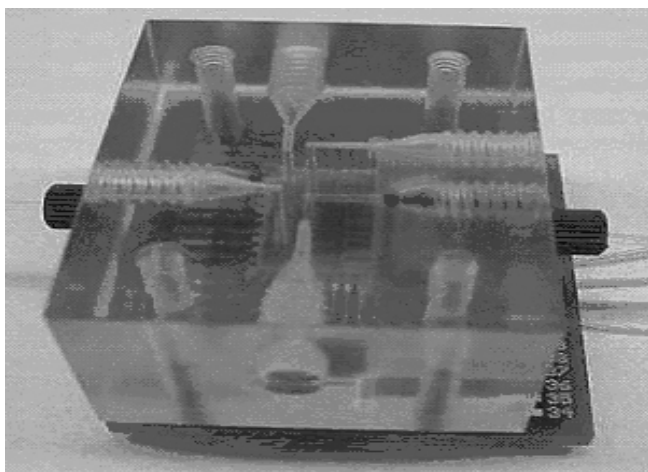


Рис. 4.13. Экспресс-анализатор (<http://www.nanonewsnet.ru>)

В области терапии наиболее существенным результатом применения нанотехнологий является решение проблем направленной

доставки препаратов и гипертермии онкотканей. Наночастицы позволяют доставлять лекарственные вещества точно к месту болезни, увеличивая эффективность и сводя к минимуму побочные эффекты; обеспечивают возможность контролируемого вывода терапевтических веществ и их метаболитов (продуктов превращения лекарств в ходе естественных процессов обмена веществ в организме). В этом направлении активно проводятся работы по созданию нанокапсул и наносфер для целенаправленной доставки лекарственных препаратов в организме человека (онкологическая, противогепатитная и антиВИЧ-терапия). Лекарства, содержащиеся внутри наночастиц, размер которых в 70 раз меньше, чем красные кровяные тельца, переносятся с током крови к определенному органу, где происходит пролонгированное выделение препарата. Для достижения эффективности лекарства необходимо, чтобы его молекулы попали к нужным клеткам: антидепрессанты — в мозг, противовоспалительные средства — в места воспалений, противоопухолевые препараты — в опухоль, не повреждая других органов. Для доставки лекарственных веществ непосредственно в больные органы и ткани могут быть использованы полимерные наноразмерные капсулы. В настоящее время получены нанокапсулы со средним диаметром 10...5000 нм, включающие матрицу из воска или текстильного волокна и активного вещества. На рис. 4.14 представлена схема такой капсулы на основе природного биоконтейнера.

Фуллерены, нанотрубки, наносферы и другие наночастицы способны улучшать качество имплантатов — повышать биосовместимость, механическую прочность, срок службы (например, искусственных клапанов сердца). Наноматериалы оказались перспективными и для зубоврачебной практики. Наночастицы оксидов металлов с амфотерными свойствами (титана, олова, тантала, ниобия и индия), содержащие дополнительно фосфор-, серо- или кремнийфункциональные группы, при сополимеризации с акрилатными или метакрилатными мономерами образуют нанокомпозиты, которые полимеризуются уже при комнатной температуре с образованием очень прочных твердых материалов.

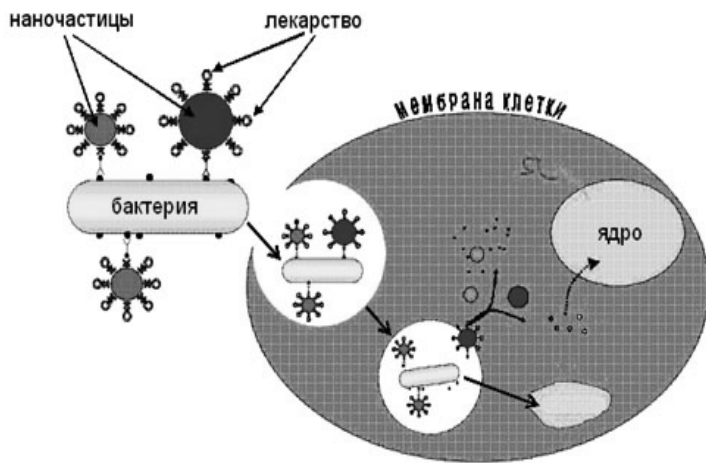


Рис. 4.14. Доставка наночастиц с лекарствами или фрагментами ДНК (генами) с помощью бактерии для лечения клеток (<http://www.nanonewsnet.ru>)

Широкое применение в медицинской практике находят наночастицы благородных металлов, в частности серебра и золота. Свойства наночастиц серебра уникальны, для них характерна феноменальная бактерицидная и противовирусная активность. Наночастицы золота и серебра размером до 10 нм способны не только адсорбироваться на клеточной мембране, но и проникать внутрь. Бактерицидное действие серебра связывают с образованием ионов серебра (Ag^+) при окислении металла. Особое значение имеет форма наночастиц. Считают, что грань (111) в додекаэдрах и икосаэдрах, из которых состоит до 98 % наночастиц, в интервале 1...10 нм обладает высокой химической активностью и присутствие этой грани усиливает антибактериальное действие наночастиц.

Наносферы золота нетоксичны и выводятся из организма без каких-либо побочных эффектов. При введении наносфер животным, больным раком, происходит их накопление в опухоли. Последующее воздействие длинноволнового инфракрасного света разогревает золотую оболочку наночастиц (гипертермия), что приводит к гибели опухолевых клеток, а длинноволновое инфракрас-

ное излучение, испускаемое лазером, практически не взаимодействует с тканями организма. Для доставки наночастиц к опухолям были сконструированы «иммунонаносферы» — наносферы, к которым поверх золотого слоя прикрепляются антитела, способные селективно связываться с опухолевыми биомаркерами и позволяющие обнаружить опухоль в любой части тела. Используются также наносферы, представляющие собой микроскопические силиконовые шарики, покрытые тончайшим слоем золота. Биомедицинское направление нанохимии предполагает разработку способов воздействия на клетки биологических тканей наноманипуляторами, а также методов создания наносистем непосредственно в биологических тканях.

4.10. Нанохимические технологии и охрана окружающей среды

Экологическое направление нанохимии во многом связано с изучением поведения наночастиц в окружающей среде. Как выяснилось, значительная часть веществ окружающей среды перемещается в пространстве в виде наночастиц и их агрегатов. В атмосфере и гидросфере непрерывно образуются природные и техногенные аэрозоли и коллоиды. Они формируются и мигрируют в многофазных природных системах при циклическом изменении свойств среды. Выявление многофазности и цикличности, а также решение задач о миграции конкретных веществ в виде наночастиц и их агрегатов в окружающей среде — основные цели экологического направления. К этому направлению можно отнести также разработку способов очистки воздуха от аэрозолей и воды от коллоидов. Существующие способы обеспечивают очистку в $10^3 \dots 10^4$ раз, а для обезвреживания аварийных выбросов на химических производствах или АЭС нужна очистка в $10^5 \dots 10^6$ раз. Для очистки газовых выбросов разрабатывают фильтрующие мембраны из наноструктурированных пористых материалов на основе оксида или гидроксида алюминия либо оксида железа с размером наночастиц 10...500 нм. При прохождении воздуха через такую мембрану происходят каталитическое окисление органических примесей, обезвреживание бактерий, вирусов и пестицидов.

Рост темпов добычи нефти наносит непоправимый ущерб экологии. Аварии нефтяных танкеров, содержимое которых покрывает токсичной пленкой огромные площади в Мировом океане, несут катастрофическую опасность для всех биологических видов, обитающих в районе загрязнений. До сих пор не известно универсальных способов сокращения попадания нефти в моря и океаны, ученые изобретают средства борьбы с уже разлившейся нефтью. Создано особое «нанополотенце», эффективно очищающее воду от нефти и других углеводородных загрязнений. Оно состоит из специальных нановолокон, адсорбирующих нефть в количестве, в 20 раз превышающем его собственную массу. Нановолокна состоят из множества мельчайших пор, которые по структуре напоминают капилляры, что позволяет им впитывать и удерживать жидкость. Водоотталкивающее покрытие не дает воде проникнуть через мембрану, но пропускает гидрофобные маслянистые жидкости, такие как нефть. При этом технология производства «нанополотенца» достаточно проста. Они создаются примерно по тому же алгоритму, что и обычная бумага: суспензия из нановолокон высушивается, прессуется, и получается тонкое бумажное полотенце. Авторы изобретения добились того, что новый материал может находиться в воде месяц или два и оставаться при этом сухим. Однако если в эту воду попадут загрязняющие вещества, они тут же будут адсорбированы. Если покрыть таким полотенцем наиболее рискованные зоны в районе нефтяных вышек, то экологическая безопасность будет обеспечиваться заблаговременно, а не восстанавливаться в экстренном порядке уже после разлива нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Передовые технологии и материалы всегда играли значимую роль в истории цивилизации, выполняя не только производственные, но и социальные функции. Достаточно вспомнить, как сильно различались каменный и бронзовый века, век пара и век электричества, атомной энергии и компьютеров. По мнению многих экспертов, XXI в. является веком нанонауки и нанотехнологий, которые и определяют его лицо. Воздействие наноматериалов и нанотехнологий на жизнь людей обещает приобрести всеобщий характер, изменить экономику и затронуть все стороны бытия.

Наноэнергетика сделает мир более чистым в результате разработки новых типов двигателей, топливных элементов и транспортных средств. Сформируется новая экономика, основанная на нанотехнологиях и нанопродуктах, электронно-информационный бизнес уступит лидирующие позиции нанотехнологическому бизнесу. Быстрое развитие нанопромышленности потребует коренной перестройки системы образования на всех уровнях.

По прогнозам специалистов, манипуляции с самыми маленькими физическими субстанциями — атомами и молекулами — уже в ближайшем будущем откроют перед цивилизацией беспрецедентные перспективы и станут ключом к жизнеобеспечению человечества во всех сферах его деятельности. Новые технологии могут в корне изменить медицину, энергетику, биотехнологии, электронику и другие отрасли. Среди приоритетных направлений развития нанотехнологий выделяют следующие:

- молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов;
- нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и существенно более высокой производительностью;

- небольшие по размеру запоминающие устройства с огромным (мультитерабитным) объемом памяти;
- новые микронизированные лекарственные препараты и методы их адресной доставки;
- новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров;
- многофункциональные композиционные наноматериалы, высокопористые адсорбенты, катализаторы, мембраны, фильтры;
- биосовместимые наноматериалы и имплантаты.

Сегодня нанохимия — гармонично развивающаяся область науки, в которой теория и эксперимент сочетаются с планомерным поступлением научной информации в прикладные направления. В настоящее время развитие нанотехнологий и разработку методик создания и изучения нановещества можно отнести к одной из важнейших областей науки XXI в. Как говорил еще 30 лет назад знаменитый физик Р. Фейнман, «проникновение в наномир — это бесконечный путь человека, на котором он практически не ограничен материалами, но следует лишь за собственным разумом».

ЛИТЕРАТУРА

Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005.

Бучаченко А.Л. Нанохимия — прямой путь к высоким технологиям нового века // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. С. 419–437.

Гусев А.И. Наноматериалы, структуры, технологии. М.: Физматлит, 2005.

Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006.

Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010.

Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005.

Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. Роко, З. Уильямса, П. Аливисатоса. М.: Мир, 2002.

Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // *Успехи химии*. 2001. Т. 70. С. 934–973.

Сергеев Г.Б. Нанохимия. 2-е изд. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2007.

Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Нанотехнологии и специальные материалы. СПб.: Химиздат, 2007.

Суздалев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006.

Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // *Успехи химии*. 2003. Т. 72. С. 731–763.

Шабатина Т.И. Метастабильные комплексы ряда *d*- и *f*-металлов с мезогенными производными цианобифенилов и цианофенилпиридинов в криоформировании наногибридных систем

(Гл. 5) // Высокореакционные интермедиаты / Под ред. М.П. Егорова, М.Я. Мельникова. М: Изд-во Моск. ун-та, 2011. С. 137–163.

Gleiter H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Materialica*. 2000. Vol. 48. P. 1–29.

Nanoparticles: From Theory to Applications / Ed. G. Schmid. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

Nanoscale Materials in Chemistry / Ed. K.J. Klabunde. John Willies and Sons Inc., 2004.

Nanoscale Materials in Chemistry. 2nd ed. / Eds. K.J. Klabunde, R.M. Richards. NY: John Wiley & Sons Inc., 2009. 804 p.

Shabatina T.I., Sergeev G.B. Cryochemistry of nanometals (Chapter 11) // *Polymer Thin Films* / Ed. Hashim A.A. Vukovar. Croatia: In-Tech Publ, 2010. P. 185–196.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Особенности наносостояния вещества	4
2. Способы получения наночастиц	11
2.1. Механохимическое диспергирование (дробление)	13
2.2. Конденсационные методы	13
2.3. Нанолитография	15
2.4. Химическое восстановление	16
2.5. Фотохимическое и радиационно-химическое восстановление	18
2.6. Электрохимический синтез	19
2.7. Криохимический синтез	20
2.8. Получение наночастиц разложением их химических соединений	21
2.9. Метод золь – гель	22
2.10. Синтез в мицеллах, эмульсиях и дендримерах	23
2.11. Синтез наночастиц на границе раздела фаз	25
2.12. Наноассемблер	26
3. Химические реакции с участием нанокластеров и наночастиц	30
4. Нанотехнологии и функциональные наноматериалы	36
4.1. Наночастицы металлов	37
4.2. Наноразмерные оксиды металлов	42
4.3. Фуллерены	44
4.4. Углеродные нанотрубки	45
4.5. Полупроводниковые кластеры и квантовые точки	46
4.6. Композиционные наноматериалы	47
4.7. «Умные» наноматериалы	48
4.8. Метаматериалы	50
4.9. Применение нанотехнологий в медицине	52
4.10. Нанохимические технологии и охрана окружающей среды	57
Заключение	59
Литература	61

Учебное издание

Шабатина Татьяна Игоревна
Голубев Александр Михайлович

Нанохимия и наноматериалы

Редактор *С.А. Серебрякова*
Корректор *Н.А. Фетисова*
Компьютерная верстка *С.А. Серебряковой*

Подписано в печать 24.04.2014. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 3,72. Изд. № 145. Тираж 100 экз. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
e-mail: press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
e-mail: baumanprint@gmail.com